



**Sofia  
Caldeira Duarte**

**Branqueamento de desperdício colorido da fábrica  
de papel *tissue***





**Sofia  
Caldeira Duarte**

**Branqueamento de desperdício colorido da fábrica  
de papel *tissue***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Engenheira Isabel Rodrigues, Gestora de Produção da Renova – Fábrica de Papel do Almonda, S.A..



Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, avós e namorado por todo o apoio e motivação durante todo o meu percurso académico.



**o júri**

presidente

**Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng<sup>o</sup>. António Fernando dos Santos Prates**

Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose Caima, S.A.

**Doutor Filipe Olivier de Almeida Santos**

Diretor de Departamento Técnico da Renova FPA, SA

**Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin**

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Quero aqui prestar o meu agradecimento a todas as pessoas que me apoiaram e permitiram que eu chegasse até aqui. Quero começar por agradecer aos meus orientadores Professor Dmitry Evtyugin e Engenheira Isabel Rodrigues por toda a ajuda, motivação e disponibilidade que tiveram durante a realização deste trabalho.

Quero também agradecer à Renova - Fábrica de Papel do Almonda, S.A. por permitir a realização deste trabalho nas suas instalações, e aos colaboradores que me esclareceram dúvidas e auxiliaram na execução das tarefas.

Por fim, quero agradecer aos meus pais, irmãos, avós e namorado por todos os sacrifícios que fizeram por mim, pela minha formação académica e por terem sido os meus pilares durante estes 5 anos.



## Palavras Chave

Branqueamento de fibras recicladas, coloração de fibras, reciclagem de papel, desagregação, papel *tissue*.

## Resumo

O branqueamento de desperdício colorido da fábrica de papel *tissue* na divisão de reciclagem é atualmente um dos maiores problemas na Renova, S.A. O presente trabalho focou-se no estudo do branqueamento de desperdício colorido na etapa de desagregação.

Numa primeira fase foram realizados ensaios para o estudo das condições de desagregação no *pulper* 2 da fábrica 2. Inicialmente realizaram-se ensaios sem e com introdução de vapor, procedendo-se posteriormente ao controlo do pH no interior do *pulper* e, por fim, estudou-se o efeito de um agente auxiliar de branqueamento e de desagregação no branqueamento do desperdício. Verificou-se que as melhores condições de operação passam pela introdução de vapor com um *setpoint* de 65°C, pH 10 e verificou-se ainda que o agente auxiliar de desagregação e branqueamento não teve qualquer efeito no branqueamento do desperdício colorido.

Numa segunda fase realizaram-se ensaios de branqueamento, primeiro em laboratório com ditionito de sódio, dióxido de tioureia e peróxido de hidrogénio, por forma a encontrar as melhores condições de funcionamento a utilizar em meio industrial, tendo-se constatado que o peróxido de hidrogénio tem um efeito negativo na brancura do desperdício, e posteriormente em meio industrial com o ditionito de sódio e o dióxido de tioureia. Tanto o dióxido de tioureia como o ditionito de sódio branqueiam a pasta que contém compostos cromóforos que conferem as cores vermelha e amarela, no entanto quando se utiliza dióxido de tioureia para branquear a cor vermelha observa-se um aumento da intensidade da cor amarela.



**Keywords**

Bleaching of recycled fibers, coloration of fibers, recycling of paper, desegregation, *tissue* paper.

**Abstract**

The bleaching of colored waste from the mill of tissue paper in the recycling division is considered one of the major problems in Renova, S.A. The present study focused on the bleaching of the colored waste in the disintegration step. In a first phase, tests were conducted to study the disintegration conditions in pulper 2 from mill 2. The first tests were done with and without the introduction of steam, followed by pH control inside the pulper and at last the analysis of the effect of an auxiliary bleaching and disintegration agent in the waste's bleaching. One could confirm that the best operation conditions result of the introduction of steam with a setpoint of 65°C, pH 10 and that the auxiliary agent had no effect in the colored waste's bleaching.

In a second phase bleaching tests were conducted, first in laboratory with sodium dithionite, thiourea dioxide and hydrogen peroxide - where it was verified that the hydrogen peroxide has a negative effect in the waste's whiteness; to select the best operation conditions to utilise in the mill, and then in the mill with sodium dithionite and thiourea dioxide. Both sodium dithionite and thiourea dioxide bleach the paste with cromophore compounds that give the yellow and red color however, when thiourea dioxide is used to bleach red color is observed an increase in the intensity of the yellow color.



# CONTEÚDO

---

LISTA DE FIGURAS . . . . .	iii
LISTA DE TABELAS . . . . .	v
NOMENCLATURA . . . . .	vii
1 ENQUADRAMENTO DA TESE . . . . .	1
1.1 Apresentação da fábrica de papel da Renova . . . . .	1
1.2 Motivação e Estrutura da Tese . . . . .	2
2 PRODUÇÃO DO PAPEL TISSUE . . . . .	4
2.1 Descrição geral do processo . . . . .	4
2.2 Reciclagem do papel . . . . .	5
2.2.1 Processo de reciclagem de papel na Renova . . . . .	5
2.2.2 Inspeção e ensaio da fibra reciclada . . . . .	8
2.3 Gestão de efluentes . . . . .	8
2.4 Fontes de fibra virgem para fabrico de papel tissue . . . . .	9
2.4.1 Estrutura das fibras da madeira . . . . .	10
2.4.2 Composição química das fibras da madeira e da pasta . . . . .	10
2.4.3 Produção das pastas virgens . . . . .	12
2.5 Coloração e branqueamento de fibras. Caso da indústria papelreira. . . . .	13
2.5.1 Utilização de compostos coloridos na indústria papelreira . . . . .	14
2.5.2 Branqueamento de fibras recicladas . . . . .	17
2.6 Desagregação do papel na reciclagem . . . . .	25
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .	28
3.1 Instruções de trabalho para meio industrial . . . . .	29
3.1.1 Verificação das condições de desagregação . . . . .	29
3.1.2 Adição de um agente auxiliar de branqueamento e de desagregação ao pulper . . . . .	30
3.1.3 Adição de um agente de branqueamento ao pulper . . . . .	31
3.2 Procedimentos experimentais realizados em laboratório . . . . .	32
3.2.1 Determinação da consistência . . . . .	32
3.2.2 Método de determinação de flocos . . . . .	32
3.2.3 Método de determinação de brancura . . . . .	33
3.2.4 Ensaio laboratorial para controlo do pH no pulper . . . . .	34
3.2.5 Adição de agentes de branqueamento definidos à pasta em laboratório	35
4 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DESAGREGAÇÃO . . . . .	36
4.1 Características do pulper 2 . . . . .	36
4.2 Desagregação no pulper sem e com introdução de vapor . . . . .	37
4.3 Controlo do pH no pulper . . . . .	39

4.4	Impacto da adição de um agente auxiliar de branqueamento e de desagregação ao pulper . . . . .	41
5	ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO . . . . .	44
5.1	Ensaio de branqueamento em laboratório . . . . .	44
5.1.1	Branqueamento com ditionito de sódio . . . . .	44
5.1.2	Branqueamento com dióxido de tioureia . . . . .	47
5.1.3	Branqueamento com peróxido de hidrogénio . . . . .	49
5.2	Ensaio de branqueamento em meio industrial . . . . .	51
5.2.1	Branqueamento com ditionito de sódio . . . . .	51
5.2.2	Branqueamento com dióxido de tioureia . . . . .	54
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES . . . . .	57
	Conclusões . . . . .	57
	Sugestões . . . . .	58
	REFERÊNCIAS . . . . .	59



# LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Diagrama simplificado do processo de fabrico na Renova. . . . .	1
2.1	Diagrama simplificado do processo de reciclagem do papel na DIRE. . . . .	6
2.2	Diagrama simplificado da ETAR 2. . . . .	9
2.3	Estrutura da parede celular de uma fibra celulósica. . . . .	10
2.4	Unidades derivadas do fenilpropano constituintes da lenhina. . . . .	12
2.5	Grupos cromóforos da lenhina e da madeira. . . . .	15
2.6	Coordenadas CIELAB representadas num sistema de coordenadas cartesianas. .	15
2.7	Exemplos de corantes. . . . .	17
2.8	Reação de clivagem dos cromóforos com peróxido de hidrogénio. . . . .	19
2.9	Reação do ditonito de sódio com os grupos cromóforos da pasta . . . . .	24
2.10	Pulper de elevada consistência. . . . .	26
3.1	Pulper 2. . . . .	28
3.2	Material necessário para a determinação de flocos. . . . .	33
4.1	Teor de flocos em função do tempo sem a introdução de vapor no <i>pulper</i> . . . . .	37
4.2	Teor de flocos em função do tempo com a introdução de vapor no <i>pulper</i> . . . . .	37
4.3	Brancura R457 em função do tempo sem a introdução de vapor no <i>pulper</i> . . . . .	38
4.4	Brancura R457 em função do tempo com a introdução de vapor no <i>pulper</i> . . . . .	39
4.5	pH obtido consoante a quantidade de soda cáustica adicionada ao <i>pulper</i> . . . . .	40
4.6	Evolução do teor de flocos com alteração do pH no <i>pulper</i> . . . . .	41
4.7	Evolução da brancura com o tempo de desagregação. . . . .	42
4.8	Representação do teor de flocos com o tempo de desagregação. . . . .	42
5.1	Evolução da brancura com o tempo de residência do ditonito de sódio para um pH de 7,5. . . . .	45
5.2	Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do FAS em laboratório, para consistência 10 e 12%. . . . .	47
5.3	Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do FAS em laboratório, para consistência de 14%. . . . .	48
5.4	Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogénio em laboratório, para um pH de 9 e 10 para consistência de 10%. . . . .	49
5.5	Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogénio em laboratório, para um pH de 11 a consistência de 10%, ensaios a consistência de 12% e pH de 9 e 10 para uma consistência de 14%. . . . .	50
5.6	Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogénio em laboratório, ensaio para pH de 11 com um consistência de 14%. . . . .	51



# LISTA DE TABELAS

---

2.1	Parâmetros para branqueamento com peróxido de hidrogénio . . . . .	22
2.2	Parâmetros para branqueamento com dióxido de tioureia . . . . .	23
2.3	Parâmetros para branqueamento com ditionito de sódio. . . . .	24
4.1	Quantidade de soda cáustica a adicionar para obter um determinado pH. . . . .	40
5.1	Alterações nas coordenadas CIELAB com a adição de ditionito de sódio. . . . .	46
5.2	Alterações nas coordenadas CIELAB com a adição de FAS. . . . .	49
5.3	Resultados obtidos com ditionito de sódio em meio industrial. . . . .	52
5.4	Residual de ditionito de sódio e variação da brancura na torre de branqueamento 1. . . . .	54
5.5	Resultados obtidos com FAS em meio industrial. . . . .	55
5.6	Residual de FAS e variação da brancura na torre de branqueamento 1. . . . .	56



# NOMENCLATURA

---

Branq.	Branqueamento
CIELAB	Commission Internationale L'Eclairage com sistema sub- trativo de cor Lab
Consist.	Consistência
DCS	Distributed Control System
DIFA	Divisão de Fabricação
DIPE	Divisão de Produtos Personalizados
DIRE	Divisão de Reciclagem
DITA	Divisão de Transformação
DISA	Divisão de Produtos Sanitários
DS / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Ditionito de sódio
ET1	Entrada da Torre de Branqueamento 1
FAS / $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Formamidine Sulfinic Acid / Dióxido de Tiourea
LI	Indicador de Nível
SIC	Controlador e Indicador de Velocidade
ST1	Saída da Torre de Branqueamento 1
TIC	Controlador e Indicador de Temperatura
Temp.	Temperatura
Wt	Weight / Peso



## ENQUADRAMENTO DA TESE

---

### 1.1 APRESENTAÇÃO DA FÁBRICA DE PAPEL DA RENOVA

A RENOVA - Fábrica de Papel do Almonda, S.A. é uma empresa portuguesa que foi constituída em 1939, com sede na Zibreira, concelho de Torres Novas, especializada no fabrico de papel *tissue* e na sua transformação [1].

O seu complexo industrial é constituído por duas fábricas, uma situada na nascente do Rio Almonda, fábrica 1, e a outra a dois quilómetros de distância deste local, fábrica 2. A empresa conta com um total de quase 600 colaboradores [1].

Na fábrica 1, o processo produtivo encontra-se repartido pela Divisão de Fabricação (DIFA) onde se produz papéis *tissue* e de embalagem, pela Divisão de Produtos Sanitários (DISA) que produz proteções sanitárias femininas e pela Divisão de Produtos Personalizados (DIPE). A fábrica 2 encontra-se repartida pela Divisão de Reciclagem (DIRE), pela Divisão de Fabricação (DIFA) e pela Divisão de Transformação (DITA) que transforma o papel *tissue* em diversos produtos finais [1]. Na figura 1.1, encontra-se o diagrama do fluxo produtivo da Renova.

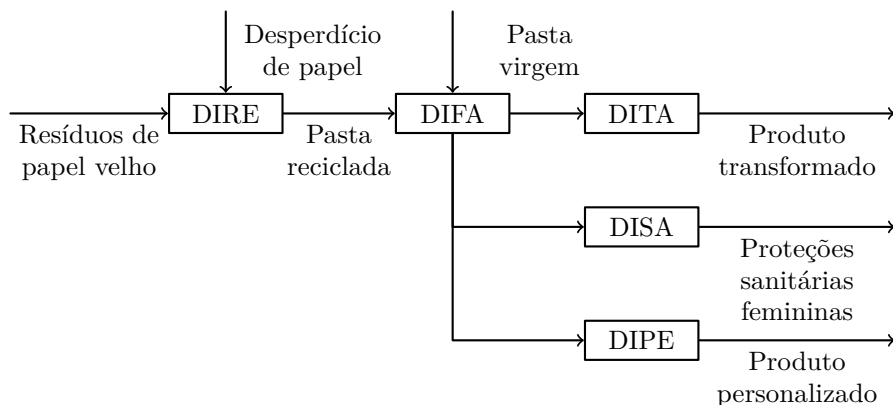


Figura 1.1: Diagrama simplificado do processo de fabrico na Renova.

É uma empresa que está empenhada no bem-estar das pessoas e no meio ambiente, que age como as forças motrizes do seu negócio. Este compromisso com o ambiente e a sustentabilidade reflete-se nos seus produtos que são produzidos com 50% de pasta reciclada. Em 2007, a empresa lançou uma linha de produtos chamada Renovagreen, produzida apenas com pasta reciclada [1].

## 1.2 MOTIVAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE

Foi em 2005 que a Renova abriu as portas para novos mercados em todo o mundo, com o lançamento do papel higiênico preto que se tornou a imagem da marca [1]. Na sequência deste lançamento, a Renova tem neste momento uma produção muito alargada de papéis coloridos para mercados cada vez mais exigentes na qualidade. Esta exigência na qualidade leva a uma necessidade de melhoramento da eficiência do processo produtivo.

Neste momento, a reciclagem de papel representa cerca de 50% da matéria-prima utilizada na Renova, com elevado impacto na qualidade do produto final. Parte do papel reciclado é desperdício colorido e pretende-se que o seu branqueamento seja eficaz para obtenção de uma pasta de boa qualidade.

O trabalho desenvolvido teve como objetivo verificar as condições de branqueamento de desperdício colorido no *pulper*, utilizando os agentes de branqueamento disponíveis na instalação e as condições de processo existentes. Para isto, foram realizados os seguintes trabalhos:

- Estudo do processo de produção de fibra reciclada na Renova;
- Formação em técnicas de laboratório necessárias para a execução do trabalho;
- Estudo das soluções químicas existentes destinadas ao branqueamento;
- Verificação e aferição das condições de desagregação a nível industrial;
- Controlo do pH da suspensão fibrosa. Determinação em laboratório e constatação a nível industrial;
- Ensaios laboratoriais de branqueamento com agentes de branqueamento definidos. Análise de resultados e ajuste das premissas iniciais.
- Verificação a nível industrial dos diversos processos de branqueamento em análise. Recolha de resultados e respetiva análise.

O trabalho desenvolvido encontra-se compreendido nos seguintes capítulos:

- Capítulo 1: Apresentação da fábrica de papel da Renova. Motivação e estrutura da tese;



- Capítulo 2: Descrição do processo de fabrico e da gestão de efluentes. Abordagem à matéria-prima fibrosa, formas de coloração e de branqueamento adotadas pela indústria papelreira e à desagregação de papel num processo de reciclagem;
- Capítulo 3: Instruções de trabalho e procedimentos experimentais adoptados para a realização deste trabalho;
- Capítulo 4: Discussão dos resultados obtidos na verificação das condições de desagregação;
- Capítulo 5: Discussão dos resultados obtidos dos ensaios laboratoriais e em meio industrial de branqueamento;
- Conclusões e sugestões: Conclusões principais e algumas sugestões de trabalho futuro e de optimização do processo;
- Referências: Referências bibliográficas das obras consultadas para a escrita deste documento.

# PRODUÇÃO DO PAPEL TISSUE

---

Neste capítulo é realizada uma descrição do processo de fabrico e da gestão de efluentes da Renova. É feita uma abordagem às fibras celulósicas, tipos de pasta e formas de coloração e de branqueamento adotadas pela indústria papeleira. Por fim, também é feita uma abordagem à desagregação de papel num processo de reciclagem.

## 2.1 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO

Na Renova, o processo de fabricação de papel *tissue* pode ser dividido em duas fases principais: na preparação da pasta e na formação da folha na máquina de papel.

Primeiro é realizada a **seleção da matéria-prima** que se encontre em conformidade com o produto pretendido, tendo em conta o tipo de papel a produzir, as propriedades de produção e as quantidades associadas. A matéria-prima fibrosa é **desagregada** num *pulper* em meio aquoso, por forma a obter uma suspensão fibrosa homogénea, favorecer a separação das fibras, facilitar o transporte da matéria-prima nas etapas seguintes e misturar a pasta com os aditivos químicos. Esta suspensão depois passa por um processo de **despastilhagem** que remove os restantes aglomerados de fibras. Na **refinação** as fibras sofrem um tratamento de hidratação, fibrilação e corte, que tem como objetivo torná-las aptas para a produção de papel com a qualidade pretendida. Esta etapa também favorece a uniformidade e a formação da folha. A seguir, há uma etapa de **depuração** que remove os contaminantes presentes na suspensão por ação de depuradores centrífugos e crivagem, com base no seu peso e tamanho.

Posteriormente, a suspensão fibrosa é diluída e depositada na **caixa de chegada**, a qual projecta a suspensão fibrosa sobre o rolo de formação. É neste momento que acontece a formação da folha de

papel *tissue*. Segue-se uma fase inicial de drenagem de água, seguida de uma extração contínua de água da estrutura da folha através do processo de **prensagem**, onde ocorre a consolidação das ligações interfibrilares do papel contribuindo para a redução do volume específico e aumento da resistência mecânica. Depois, a folha é submetida a **secagem** para a remoção final da água do papel por ação do calor proveniente de vapor saturado e ar quente introduzidos no cilindro secador, com o menor consumo de energia possível. Quando a folha atinge uma siccidade de 95% é submetida a uma etapa de **crepagem**, onde esta é raspada da face do secador por uma lâmina crepadora que produz um acabamento enrugado ou crepado. A folha ao embater na lâmina sofre uma deformação termoplástica por ação das forças de adesão ao cilindro secador, que são controladas através da aplicação de um *coating* sintético que confere uma aderência controlada da folha ao cilindro para assegurar a uniformidade do crepe, da secagem e para prevenir o desgaste do equipamento. A crepagem rompe algumas interligações de fibras tornando a folha mais macia, volumosa e absorvente. Por fim, o papel é **enrolado** de acordo com a % de crepe pretendida, **bobinado**, onde há o enrolamento e agregação de uma ou mais folhas de papel *tissue* para a produção de bobines com formatos inferiores ao rolo da máquina, **embalado** em filme de plástico e **armazenado**.

## 2.2 RECICLAGEM DO PAPEL

A reciclagem do papel é um processo que reaproveita as fibras celulósicas dos resíduos de papel para serem transformadas em novos produtos e, tem como vantagens a conservação de recursos naturais, a poupança de energia, a redução da emissão de gases de estufa e a libertação de espaço nos aterros [2, 3]. No entanto, a reciclagem do papel é limitada, porque por cada vez que o papel é reciclado, as fibras tornam-se mais curtas, fracas e quebradiças, levando à necessidade de adicionar fibras virgens às fibras recuperadas [4, 5].

Durante a produção de papel existem várias etapas unitárias que exigem a introdução de uma grande diversidade de materiais como tintas, cargas, colas, etc., o que exige a utilização de diferentes etapas para uma remoção eficaz destes contaminantes durante a reciclagem [6].

### 2.2.1 PROCESSO DE RECICLAGEM DE PAPEL NA RENOVA

A DIRE existe na Renova desde 1988 e pode ser dividido em 8 etapas distintas:

- Desagregação do papel;
- Depuração;
- Crivagem;
- Flotação;
- Lavagem;
- Branqueamento;
- Dispersão;
- Prensagem.

Na figura 2.1 encontra-se o processo simplificado da reciclagem.

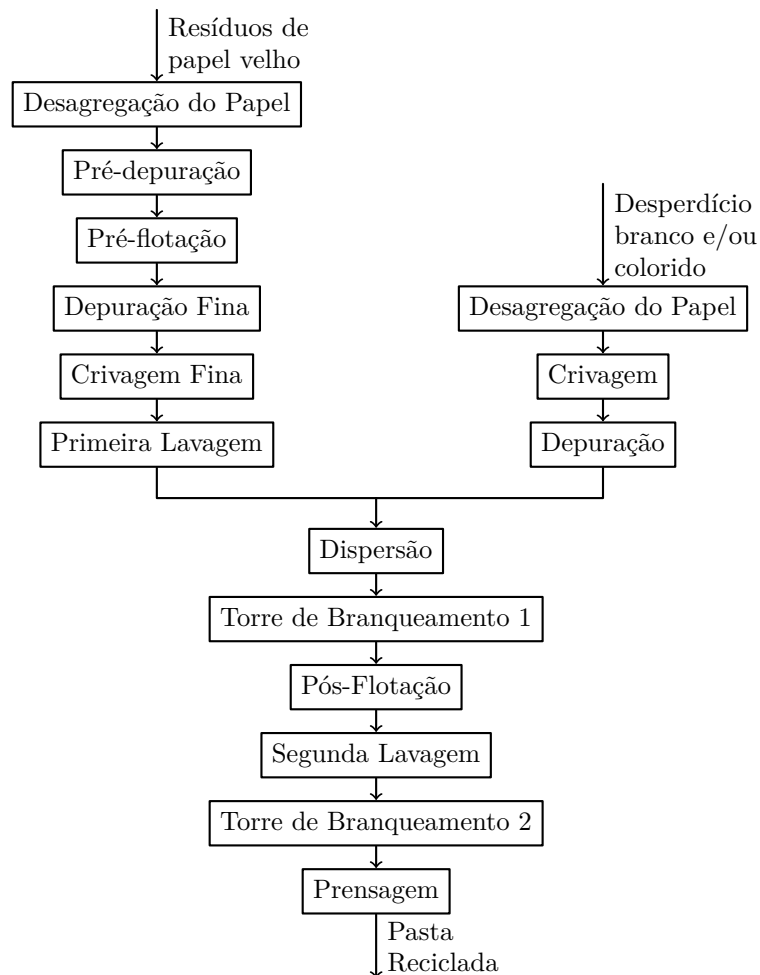


Figura 2.1: Diagrama simplificado do processo de reciclagem do papel na DIRE.

Os resíduos de papel velho ou o desperdício (branco e colorido) são transportados para os tapetes rolantes que alimentam os *pulpers* 1 ou 2, respetivamente, onde ocorre a **desagregação do papel** por

ação mecânica de um rotor em meio alcalino e aquoso. Esta etapa tem como objetivo enfraquecer as ligações entre as fibras para promover uma desagregação rápida e eficiente sem partir os contaminantes, facilitando a sua remoção em etapas posteriores. Também se pode adicionar auxiliares de desagregação, agentes branqueadores e vapor para acelerar a velocidade de desagregação e otimizar as propriedades óticas das fibras.

O papel velho apresenta uma grande variedade de contaminantes como pedras, madeiras e materiais sintéticos, o que leva à necessidade de uma etapa de **pré-depuração** após a sua desagregação. Esta etapa engloba vários estágios na seguinte ordem: crivagem grosseira, depuração centrífuga, crivagem vertical e crivagem horizontal. Na etapa seguinte de **pré-flotação**, as partículas de tinta presentes na suspensão fibrosa tornam-se hidrofóbicas, através da adição de um agente tensioativo (sabão) que funciona como colector de tinta. As partículas de tinta tornadas hidrofóbicas são capturadas pelas bolhas de ar injectadas no interior do sistema, que sobem para a interface ar-líquido à superfície da célula de flotação, sendo então removidas.

A suspensão fibrosa passa depois por uma **depuração fina** para separar as partículas com peso diferente das fibras, originando fluxos de rejeitos pesados e leves num sistema com 4 depuradores centrífugos de baixa consistência em cascata, onde os rejeitos de um estágio servem de alimentação ao estágio seguinte de forma a minimizar a quantidade de fibra perdida. Posteriormente, a **crivagem fina** consegue uma remoção de até 80% dos contaminantes ainda presentes e é um sistema que se baseia no tamanho, forma e tipo de contaminante. Esta é uma etapa muito importante para a produção de papel *tissue*, uma vez que remove, de modo eficiente, partículas adesivas que se iriam depositar nas teias de formação e feltros. Na **primeira lavagem**, a suspensão fibrosa com baixa consistência (4%) entra em contacto com uma tela permeável a partículas de pequenas dimensões, assim, enquanto as fibras ficam retidas, as cargas minerais e partículas de tinta atravessam a tela juntamente com a água para serem rejeitadas.

O desperdício é um papel que apresenta poucos contaminantes comparativamente com o papel velho, assim, após a sua desagregação passa por uma etapa de **crivagem grosseira** e por uma etapa de **depuração**, onde são removidos alguns contaminantes. Depois, a suspensão de desperdício junta-se ao circuito de papel velho, num tanque misturador após a etapa de primeira lavagem.

A partir daqui, a suspensão fibrosa passa por uma etapa de **dispersão**, onde é realizado um tratamento mecânico, aplicado por dois discos metálicos, do qual resulta a quebra dos contaminantes, como *stickies* e tinta, facilitando a sua remoção em etapas posteriores. Uma vez que a dispersão funciona em ambiente fechado, com uma consistência (30%) e temperaturas elevadas, é o local apropriado para a adição de um agente oxidante. A **torre de branqueamento 1** funciona como um reator e é onde ocorre o branqueamento oxidante.

Na etapa de **pós-flotação** remove-se a tinta ainda presente, do mesmo modo que na etapa de pré-flotação. Na **segunda lavagem** pretende-se reduzir o teor de cargas minerais para valores inferior a 5%, uma vez que são partículas abrasivas e afetam a suavidade do papel *tissue*. Esta etapa é importante para uma boa eficiência na **torre de branqueamento 2**, onde são utilizados agentes de branqueamento redutores. No final a pasta é enviada por *pipelines* para a DIFA ou **prensada** e transportada em camiões para a fábrica 1.

## 2.2.2 INSPEÇÃO E ENSAIO DA FIBRA RECICLADA

Durante o processo produtivo da DIRE são executados procedimentos de controlo de qualidade por forma a verificar a conformidade da pasta reciclada em várias etapas do processo. As características a controlar são a brancura, o número de pintas, o grau de refinação, o número de *stickies*, as cinzas, a consistência e a siccidade. Para cada uma delas existem procedimentos a cumprir e uma frequência de amostragem definida [7].

## 2.3 GESTÃO DE EFLUENTES

Neste tipo de indústria são utilizadas grandes quantidades de água em diversas etapas do seu processo produtivo e o efluente gerado pode conter substâncias prejudiciais ao meio ambiente, sendo necessário a realização de uma correta gestão dos recursos hídricos para haver a redução do consumo de água e do lançamento de efluentes contaminados [3, 8].

Os efluentes líquidos das máquinas de papel 5 e 6 e da DIRE são tratados na estação de tratamento de águas residuais da fábrica 2, onde são sujeitos inicialmente a um processo de gradagem para a remoção de sólidos de maior dimensão, com utilização de filtros [7].

Depois, o efluente passa por um tratamento primário que é um processo físico-mecânico constituído por dois clarificadores, onde se remove os sólidos em suspensão por flotação. Para haver flotação dos sólidos é adicionado um floculante e/ou um coagulante e água pressurizada com ar dissolvido, formando uma camada de lamas sobrenadante que é arrastada por pás mecânicas [7].

Posteriormente, o efluente tratado é enviado para o tratamento secundário ou biológico. Este tratamento é um processo aeróbico com utilização de lamas ativadas, onde os microrganismos presentes no efluente se alimentam e degradam a matéria orgânica num tanque de arejamento. O efluente tratado

passa por um tanque decantador onde é efetuada uma separação entre a água tratada, que é enviada para o rio ou reciclada à DIRE, e as lamas secundárias que são removidas pelo fundo do tanque. As lamas são acumuladas num tanque de lamas para serem recicladas ao tanque de arejamento ou prensadas, com o objetivo de remover o máximo de água possível e enviar as lamas para aterro [7].

Na figura 2.2 encontra-se o diagrama simplificado do modo de funcionamento da ETAR 2.

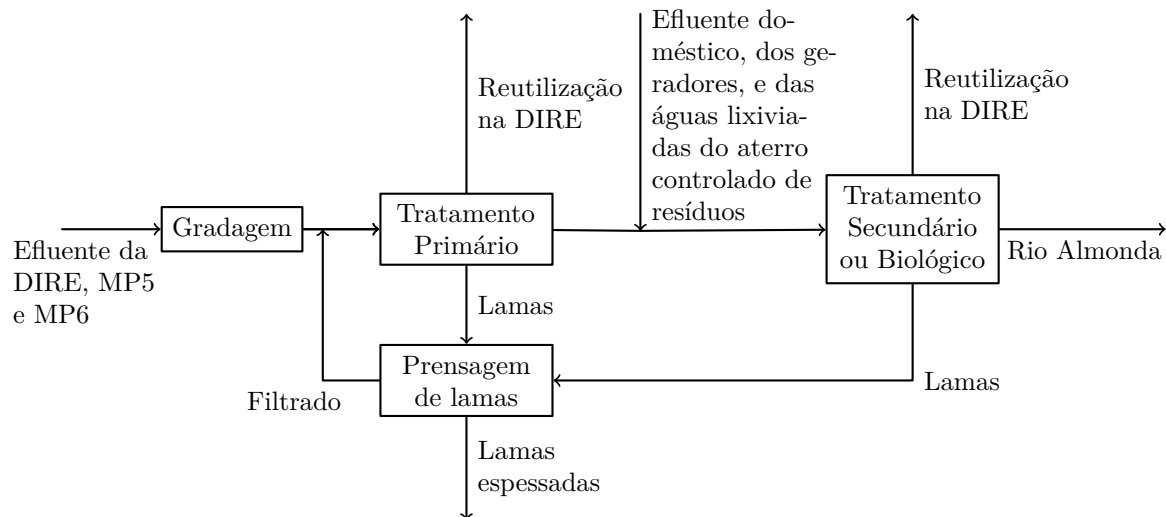


Figura 2.2: Diagrama simplificado da ETAR 2.

## 2.4 FONTES DE FIBRA VIRGEM PARA FABRICO DE PAPEL TISSUE

A pasta produzida a partir da madeira é, de longe, a fonte mais importante de fibra para a produção de papel. A pasta é classificada de acordo com o método de produção e espécies de madeira utilizadas, fatores que vão determinar a composição química e a estrutura da fibra, que por sua vez influenciam as propriedades do papel *tissue* produzido [9].

As pastas também são frequentemente classificadas como virgens ou recicladas. As pastas virgens são aquelas que foram produzidas a partir de um processo de cozimento (para papel *tissue* são utilizados os processos *kraft* e sulfito) e cujo processamento para papel ou produto intermediário ainda não está concluído, enquanto as pastas recicladas são obtidas a partir de papel recuperado de resíduos sólidos [9].

Uma elevada quantidade de diferentes espécies de madeira são utilizadas para a produção de

pasta, podendo ser diferenciadas pela estrutura da sua fibra, como o comprimento e largura, sendo assim classificadas em dois grupos principais, as coníferas (gimnospermas) e as folhosas (angiospermas). As coníferas, como os pinheiros e abetos, possuem fibras mais longas, largas e com uma parede celular mais espessa do que as folhosas, como é o caso dos eucaliptos e carvalhos [9].

#### 2.4.1 ESTRUTURA DAS FIBRAS DA MADEIRA

A fibra da madeira é constituída por quatro camadas que são denominadas de parede primária - P, primeira camada secundária - S1, segunda camada secundária - S2 e terceira camada secundária - S3. O orifício no centro da fibra é denominado de lúmen e a região que circunda a fibra é denominada de lamela média [9, 10]. Aproximadamente 70% da lenhina nas coníferas e 90% da lenhina nas folhosas encontra-se na lamela média, a restante lenhina encontra-se na parede secundária tendo maior concentração na terceira camada [11]. Na figura 2.3, pode-se observar a estrutura de uma fibra celulósica.

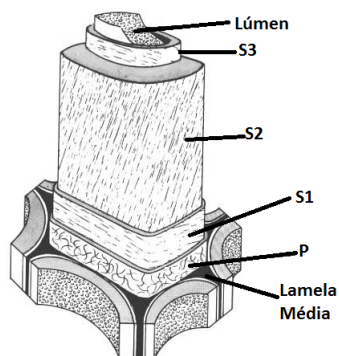


Figura 2.3: Estrutura da parede celular de uma fibra celulósica.(Adaptado de [12])

#### 2.4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DA MADEIRA E DA PASTA

A pasta do papel é fabricada a partir da madeira que é constituída por três tipos de compostos macromoleculares: celulose, hemicelulose e lenhina. Os extrativos, um quarto tipo de material que está presente na madeira original, é removido na sua maioria pelo cozimento químico e branqueamento. A composição química da madeira, que é a base para muitas propriedades do papel, varia consoante o tipo de madeira e é alterada com o processamento da madeira no fabrico de pasta e papel [9]. De seguida é realizada uma descrição das características destes três tipos de compostos.



### **-Celulose**

A celulose é o material estrutural do qual a fibra é constituída e é muito importante para as propriedades do papel, uma vez que é a principal fonte de ligação entre as fibras do papel. Constitui entre 40 a 50% da composição da madeira e cerca de 90% da pasta [9, 13].

A celulose é um polímero composto por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose unidas através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, formando estruturas lineares. Os grupos hidroxilo destas estruturas ligam-se por pontes de hidrogénio aos átomos de oxigénio de cadeias vizinhas, formando microfibrilas com uma elevada resistência à tração. O seu grau de polimerização pode ir de 1000 (celulose recuperada) até 15000 (no algodão). Na pasta, a celulose apresenta um grau de polimerização entre 2000 e 3000 uma vez que é degradada durante o processo de branqueamento [10, 14].

### **-Hemiceluloses**

A hemicelulose é um polissacarídeo não celulósico com peso molecular muito inferior à celulose que promove o desenvolvimento de ligações entre fibras ao influenciar a sua capacidade de absorverem água e por participar diretamente nas ligações. Constitui entre 25 a 35% da composição da madeira e cerca de 10 a 20% na pasta [9, 13].

Apresenta uma estrutura aleatória e amorfa com menos resistência do que a celulose. É constituída por diferentes unidades do açúcar, entre as quais a glucose, manose, galactose, xilose, arabinose e ácido urónico [10].

### **-Lenhina**

A lenhina é encontrada entre e no interior da parede das fibras, onde serve como um agente de ligação, conferindo coesão e resistência mecânica à estrutura fibrosa [9]. Constitui entre 20 e 30% da composição da madeira. As pastas químicas apresentam um teor inferior a 0,5% e as pastas mecânicas entre 15 a 25% [10].

A lenhina apresenta uma natureza hidrofóbica e aromática. É constituída por unidades de álcoois derivados do 1-fenilpropano, sendo estas o álcool  $p$ -cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (figura 2.4), apresentando ligações alquilo-arilo, arilo-arilo e alquilo-alquilo. Podem existir várias ligações entre estes monómeros o que leva a uma elevada complexidade e diversidade estrutural da lenhina, sendo que entre 80 e 90% das ligações são do tipo  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1, 5-5, 4-O-5 [13].

A cor acastanhada da lenhina, após o cozimento, deve-se à sua condensação que resulta

principalmente na conjugação de vários grupos funcionais como as ligações duplas entre carbonos, grupos aromáticos e grupos carbonilo [15].

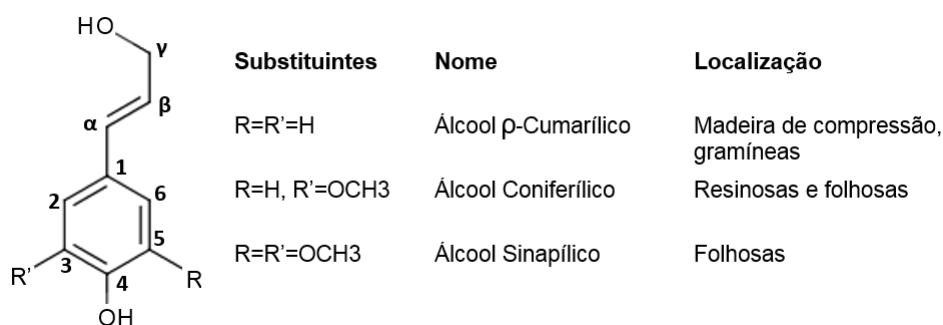


Figura 2.4: Unidades derivadas do fenilpropano constituintes da lenhina. (Adaptado de [16])

### 2.4.3 PRODUÇÃO DAS PASTAS VIRGENS

Os processos de produção das pastas virgens podem ser agrupados em três grupos principais, de acordo com o tipo de energia utilizado para a libertação das fibras: mecânicos, químicos e semiquímicos. Estes processos utilizados têm vantagens e desvantagens, portanto, são escolhidos para a produção da pasta virgem de acordo com o tipo de papel que se pretende produzir [9]. De seguida é realizada uma descrição destes processos.

#### -Processos mecânicos

Nos processos mecânicos os toros de madeira são prensados, reduzindo-se a uma pasta fibrosa denominada de pasta mecânica. Esta pasta apresenta baixa resistência físico-mecânica, sendo utilizada para produtos que exigem pouca resistência, tais como papel de jornal e papelão, e apresenta um elevado rendimento de 90 a 95%. As principais características desta pasta são a cor clara, boa capacidade de impressão, elevada opacidade e baixo custo [9].

#### -Processos químicos

Nos processos químicos as aparas são cozidas com químicos a elevadas temperaturas e pressões em vasos fechados, denominados digestores. O processo de cozimento amolece e dissolve a lenhina que une as fibras na madeira, resultando na sua fácil separação quando a pasta é expelida do digestor. As fibras mantêm-se intactas e são capazes de produzir papéis mais resistentes do que as pastas mecânicas

[9].

Dependendo dos agentes usados na deslenhificação, os processos são classificados em alcalinos, dentre os quais existem os processos kraft, soda e sulfato, ou ácidos como o sulfito-ácido e o bissulfito. A diferença fundamental entre processos ácidos e alcalinos reside no licor de cozimento, em que nos ácidos é preparado com compostos de enxofre, sódio, amônio, cálcio e magnésio [9].

Nos processos alcalinos, as aplicações vão desde papéis altamente resistente para embalagens até papéis finos para escrita e impressão. Os processos ácidos têm aplicações na produção de derivados (acetatos, nitratos, rayon, etc.), papéis de escrita e de impressão. O rendimento destes processos encontra-se entre 40 e 50% [9].

#### **-Processos semi-químicos**

Estes processos são uma combinação de um pré-tratamento químico seguido de um tratamento mecânico. O seu objetivo é a produção de pastas com rendimento superior (de 65 a 85%) às pastas químicas enquanto a madeira é conservada como nos processos mecânicos [9, 11].

## **2.5 COLORAÇÃO E BRANQUEAMENTO DE FIBRAS. CASO DA INDÚSTRIA PAPELEIRA.**

As pastas virgens, dependendo da sua fonte, podem adquirir um tom amarelado causado, predominantemente, pela lenhina que permanece após o processo de produção de pasta. Assim, para obter a brancura pretendida é necessário passar a pasta por um processo de branqueamento que tem como objetivo remover a lenhina e/ou os grupos cromóforos, uma vez que por vezes o papel também é colorido de modo a obter produtos com diferentes tonalidades, para ir ao encontro das exigências do mercado [9, 15].

Nas últimas décadas tem havido um crescimento na utilização de fibras recicladas na produção de papel para consumo. Para este segmento da indústria papelreira ser economicamente viável, é necessário obter uma pasta reciclada de boa qualidade a partir de resíduos de papel de fraca qualidade, o que obriga a um processo de reciclagem eficiente e eficaz [6].

Normalmente os resíduos de papel são constituídos por uma mistura de pastas mecânicas e químicas, o que dificulta um branqueamento eficiente e homogêneo. Para além disso, o tipo de tintas utilizadas, processos de impressão e produtos auxiliares afetam a eficiência do branqueamento. Como

normalmente há um elevado teor de pasta mecânica neste tipo de resíduos, existem restrições severas na aplicação de químicos branqueadores, uma vez que químicos com um elevado potencial de oxidação, oxidam e degradam a lenhina das fibras mecânicas, tendo como consequência uma elevada quantidade de efluente e diminuição de rendimento do processo [17].

## 2.5.1 UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS COLORIDOS NA INDÚSTRIA

### PAPELEIRA

Os corantes e os pigmentos são os compostos coloridos mais utilizados para produzir papel com uma cor definida, como azul ou rosa, ou para melhorar a aparência dos papéis brancos, uma vez que a sua adição corrige o tom amarelado das fibras fazendo com que o papel pareça mais branco [9, 18].

Existem duas maneiras de colorir os papéis, por coloração da pasta ou por coloração da superfície. A diferença reside nas fibras terem sido coloridas antes ou depois de a folha ser formada, respetivamente. Apesar de se utilizar a combinação das duas, a maioria do papel é colorido ainda na forma de pasta. A coloração da superfície inclui todos os métodos de aplicação de tintas na superfície de uma folha de papel seca [9].

#### 2.5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA COR

A cor é definida como a resposta de um observador face a um fenómeno físico visual que envolve energia radiante visível que se encontra numa gama de comprimento de onda entre os 400 e 700 nm. A percepção da cor pelo observador depende da integração dos seguintes fatores: natureza da luz; propriedades de absorção da luz do objeto observado; e da resposta do olho à luz refletida do objeto [19].

Quando a luz toca numa superfície têxtil colorida, diferentes porções de luz em vários comprimentos de onda são absorvidas, dependendo da sua estrutura e características de absorção da luz. A luz não absorvida é refletida da superfície como luz difusa e a luz observada é composta por todos os comprimentos de onda refletidos [19].

As moléculas orgânicas que contêm ligações duplas insaturadas têm a capacidade de absorver luz. Quando estas ligações são conjugadas e alternadas numa molécula, interagem mutuamente como uma nuvem de eletrões  $\pi$ . Se houver conjugação suficiente, a molécula vai absorver parcialmente a luz e é considerada um pigmento ou corante [19]. Os grupos de uma molécula que são capazes de absorver

energia ou luz visível são denominados de grupos cromóforos. Na figura 2.5 encontram-se os grupos funcionais da composição dos cromóforos da lenhina e da madeira. Estas unidades só conferem cor à pasta quando conjugadas entre si [20].

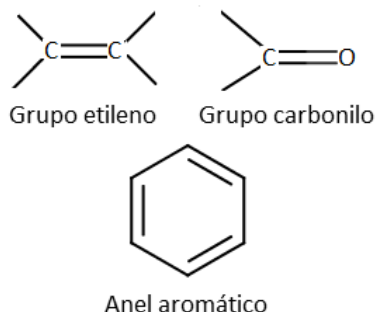


Figura 2.5: Grupos cromóforos da lenhina e da madeira.(Adaptado de [20])

A caracterização da cor do papel é realizada recorrendo-se a espectrofotómetros, que medem a luz transmitida ou refletida em muitos pontos do espectro visível, resultando numa curva única para cada cor [9, 21].

Cada cor tem uma aparência distinta, baseada em três elementos: tonalidade, intensidade e luminosidade. A tonalidade é a forma como se percebe a cor de um objeto – vermelho, verde, azul, etc. A intensidade, também conhecida como saturação, descreve a vivacidade de uma cor, se esta se aproxima do cinzento ou da tonalidade pura. A luminosidade, ou grau de luminosidade, classifica as cores como sendo mais claras ou escuras quando se compara diferentes valores [19, 21, 22].

A curva de cor é mapeada num espaço de cores, utilizando escalas como o CIELAB onde se obtém valores de  $L^*$  - define a iluminação,  $a^*$  - define o vermelho ou verde e  $b^*$  - define o amarelo ou azul, que são representados num sistema de coordenadas cartesianas, como se pode observar na figura 2.6 [15, 21].

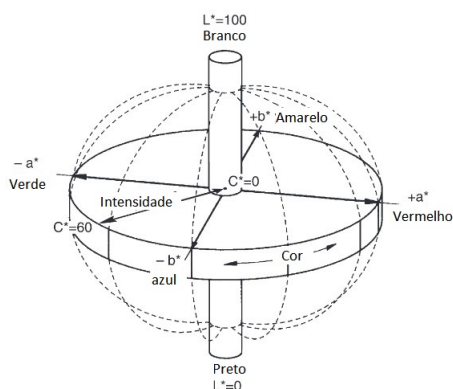


Figura 2.6: Coordenadas CIELAB representadas num sistema de coordenadas cartesianas.(Adaptado de [21])

### 2.5.1.2 CORANTES

Quase todos os corantes são materiais orgânicos e podem ser classificados de acordo com a cor, utilização pretendida, constituição química e base de aplicação [19, 23]. Os tipos mais comuns são os corantes diretos, ácidos e básicos. A sua escolha reside em vários fatores: na sua tendência para colorir as águas brancas, que resulta em problemas na alteração da produção para um papel de cor diferente e dificulta o tratamento das águas residuais; e na preocupação com o meio ambiente, devendo ser uma substância que não cause risco ambiental, assim como os seus produtos intermediários e finais da sua biodegradação [24].

Estes compostos têm tendência a ligar-se desigualmente aos constituintes do *stock* na fabricação de papel o que leva a diferentes tonalidades entre os dois lados da folha formada [9].

Os corantes básicos são utilizados em pastas não branqueadas e mecânicas devido à sua ligação com a lenhina, mas são pouco utilizados por serem carcinogénicos. Os corantes ácidos apresentam uma elevada volubilidade e necessitam de alum ou poliamina para se ligarem às fibras [25]. Os corantes diretos são os mais utilizados e são semelhantes aos corantes ácidos, mas apresentam uma massa molecular superior e não necessitam de agentes de ligação. Estes corantes apresentam grupos com carga negativa e positiva e ligam-se à celulose por pontes de hidrogénio a vários grupos funcionais [26].

As propriedades óticas da pasta são afetadas pela quantidade de corante retido, o que, por sua vez, é determinada pelas interações corante-fibra. Estas interações dependem das características dos corantes e das fibras celulósicas, assim como das condições de operação como o pH, temperatura, tempo de contacto, dureza da água, entre outras [24].

Durante o processo de tingimento, o corante interage físico-quimicamente com as fibras, dando origem a ligações intermoleculares ou de natureza iónica [24].

As ligações intermoleculares ocorrem como resultado da cooperação entre os eletrões  $\pi$  do corante com os eletrões do grupo hidroxilo da celulose. As forças de Van der Waals, as ligações de hidrogénio e a capacidade de agregação dos corantes com as regiões amorfas das fibras, são os tipos de interação corante-celulose mais importantes. A afinidade adequada dos corantes é assegurada com o aumento do seu tamanho, mantendo em simultâneo uma estrutura linear e plana de modo a serem deitados sobre a superfície dos vários grupos químicos da fibra. Esta afinidade é reforçada com a adição de catiões como cálcio, magnésio e alum [24].

As forças iónicas surgem entre o centro negativo das fibras e os corantes diretos catiónicos. No caso da utilização de corantes diretos aniónicos, a interação corante-fibra é mais fraca, sendo necessário utilizar fixadores de corantes que promovam ligações com a fibra e o corante [24]. Na figura 2.7 encontram-se exemplos de estruturas químicas de corantes. A destruição dos corantes só ocorre com

químicos de branqueamento redutores [15].

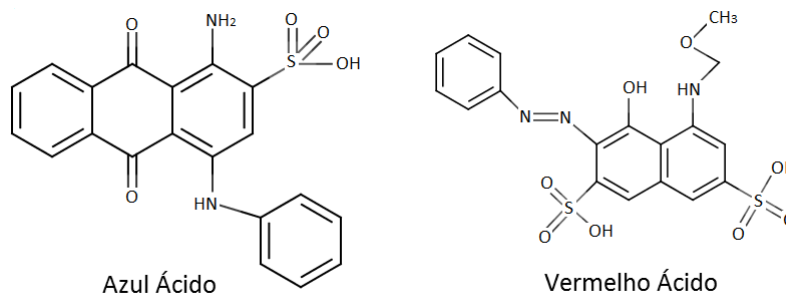


Figura 2.7: Exemplos de corantes. (Adaptado de [27])

### 2.5.1.3 PIGMENTOS

Os pigmentos são materiais orgânicos ou inorgânicos (óxidos de metais), insolúveis e coloridos que se depositam fisicamente na fibra e como não apresentam afinidade com as fibras, requerem a aplicação de fixadores como alum no caso de papel ácido e poliamina que é neutra ao pH [18, 23, 28]. Sem estes fixadores, as partículas depositadas à superfície das fibras são removidas sem dificuldade fazendo com que a cor base das fibras seja revelada [18]. Normalmente, o fixador e o pigmento são misturados mecanicamente e aplicados juntos [23]. Os pigmentos são misturados com um solvente, que tem como propósito manter a mistura fluida até a aplicação estar completa [23].

Os pigmentos alteram a cor da luz transmitida ou refletida devido à absorção seletiva num dado comprimento de onda. Estes compostos apresentam um tempo de vida superior aos corantes e são utilizados numa maior quantidade de aplicações [18, 28].

Os pigmentos não são reduzidos nem oxidados em processos de branqueamento, mas podem ser removidos nas etapas de flotação e de lavagem [15].

### 2.5.2 BRANQUEAMENTO DE FIBRAS RECICLADAS

No branqueamento de fibras recicladas pretende-se a destruição dos cromóforos por reações químicas que diminuam a conjugação dos eletrões. Esta conjugação pode ser alterada pela destruição das ligações duplas utilizando um agente oxidante forte ou, com a aplicação de um tratamento redutivo que adiciona eletrões a um composto colorido através de uma reação mais moderada. No entanto, nem todos os agentes oxidantes ou redutores são bons agentes de branqueamento, também é preciso ter em

conta a sua seletividade, uma vez que um agente oxidante forte pouco seletivo pode destruir o material que está a ser branqueado. Portanto, um bom agente de branqueamento deixa as fibras intactas e apenas destrói os cromóforos [29].

Ao contrário das fibras virgens de pastas mecânicas ou químicas, as fibras de resíduos de papel estão contaminadas com tintas de impressão residuais entre outros contaminantes e apresentam uma morfologia diferente das fibras virgens, estando mais fibriladas com maior conteúdo de finos, o que afeta a reação do agente de branqueamento com as fibras [15].

Consegue-se obter uma brancura superior da pasta reciclada quando se utiliza uma combinação de estágios com um agente oxidante e um agente redutor [15, 25]. Na utilização de um estágio pode-se ganhar 3 a 6 pontos de brancura enquanto numa sequência de branqueamento de dois estágios pode haver um ganho de até 10 pontos. Os químicos mais utilizados para branqueamento de fibras recicladas são o peróxido de hidrogénio na etapa oxidante e o ditionito de sódio ou dióxido de tioureia na etapa redutora [25, 27, 30]. Estes agentes de branqueamento removem principalmente estruturas cromóforas contendo o grupo carbonilo, o que limita o efeito do branqueamento [15].

Se as fibras recicladas consistirem principalmente em fibras químicas, podem ser utilizados químicos que degradem a lenhina, como o oxigénio e o ozono que reagem com os grupos azo, estruturas aromáticas condensadas e ligações duplas conjugadas entre carbonos [15].

Inicialmente, o papel recuperado era tratado com químicos de branqueamento que continham cloro, como o próprio cloro,  $\text{Cl}_2$ , dióxido de cloro,  $\text{ClO}_2$ , ou hipoclorito de sódio,  $\text{NaClO}$ . Quando a proporção de fibras mecânicas era inferior a 5% ocorria um ganho de brancura considerável e os corantes eram efetivamente destruídos. Mas em casos com maior quantidade de pasta mecânica havia um amarelecimento devido à lenhina residual. Assim, estes têm sido substituídos por químicos que também podem ser utilizados em pastas mecânicas e que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente [15].

Existem outros agentes de branqueamento, como o ácido paracético,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , e enzimas [15, 29].

### 2.5.2.1 BRANQUEAMENTO COM AGENTES OXIDANTES

O branqueamento oxidativo consegue modificar as moléculas orgânicas coloridas para moléculas sem cor, pela destruição irreversível dos carbonilos conjugados [15].

No branqueamento oxidativo utiliza-se o peróxido de hidrogénio que tem como vantagem ser compatível com o meio ambiente, visto que se decompõe em água e oxigénio, é eficiente em condições alcalinas e apresenta um preço acessível [25]. É o químico mais utilizado no branqueamento de pastas



mecânicas quando se requer uma brancura elevada [6]. No entanto, o peróxido de hidrogénio é menos eficaz a branquear fibra reciclada do que fibra virgem, mas o controlo cuidadoso de alguns parâmetros do processo pode ajudar a maximizar o ganho de brancura, como o controlo da temperatura, tempo de residência, consistência e carga química [6, 15]. O peróxido de hidrogénio residual deve ser lavado ou destruído antes da etapa redutora [25].

Neste branqueamento os grupos cromóforos da lenhina são removidos pela clivagem das cadeias laterais e oxidação das quinonas em ácidos carboxílicos mais solúveis em água. No entanto, como o peróxido de hidrogénio não reage facilmente com o sistema aromático da lenhina o seu nível de remoção é moderado. No branqueamento de pasta mecânica isto é uma vantagem, uma vez que as propriedades óticas (opacidade) e o seu rendimento são pouco afetados [29]. O peróxido de hidrogénio para além de ser um agente de branqueamento também contribui para a remoção de tinta ao penetrar na fibra e subsequente decomposição [31].

A reatividade do branqueamento deve-se ao anião  $\text{OOH}^-$ , equação 2.1, que se forma para um  $\text{pH}=11,6$  e oxida os grupos cromóforos para espécies sem cor (figura 2.8) [6].

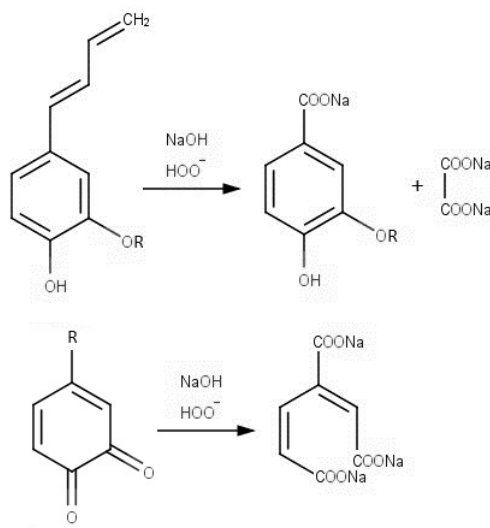


Figura 2.8: Reação de clivagem dos cromóforos com peróxido de hidrogénio. (Adaptado de [29])

Existem vários pontos para a utilização do peróxido de hidrogénio num processo de reciclagem, sendo estes o *pulper*, a torre de branqueamento e a unidade de dispersão [6, 31].

### ●Branqueamento no *pulper*

A etapa de desagregação do papel é a primeira operação num processo de reciclagem onde para além da separação entre as fibras e impurezas também se pode branquear as fibras [6].

É necessário um meio alcalino para facilitar a libertação da tinta de impressão pelo intumescimento das fibras e pela saponificação dos ligantes da tinta. Normalmente utiliza-se a soda cáustica para este propósito [6, 15]. Mas para valores elevados de alcalinidade, a lenhina é parcialmente solubilizada levando à produção de derivados coloridos com consequente diminuição da brancura e a adição do peróxido de hidrogénio ao *pulper* tem como propósito reverter esse amarelecimento das fibras mecânicas [6, 15, 25].

### ●Branqueamento no dispersor e torre de branqueamento

Normalmente o processo de remoção de tinta contém duas etapas de flotação, entre as quais é realizada uma etapa de dispersão a elevada consistência, que serve para reduzir o tamanho das partículas de tinta ainda presentes [6]. Apesar de se obter um efeito positivo na limpeza da pasta, a dispersão da tinta tem um efeito negativo na brancura, sendo habitual a adição de peróxido de hidrogénio nesta etapa para evitar a perda de brancura e também porque o dispersor opera a consistência e temperaturas elevadas [6].

A otimização do branqueamento no dispersor é efetuada com a adição de soda cáustica e de silicato de sódio, por forma a garantir uma boa eficiência do peróxido de hidrogénio e controlar o pH, por forma a evitar reações indesejáveis de decomposição e escurecimento alcalino [6].

Após a etapa de dispersão existe ainda uma etapa de branqueamento numa torre de branqueamento, que é utilizada quando se pretende pastas recicladas com brancura elevada [6, 15]. Uma elevada consistência nesta etapa leva a um ganho superior na brancura comparativamente com média consistência [32].

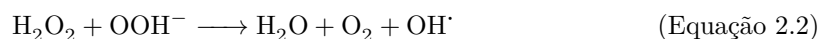
### ●Parâmetros a controlar

No branqueamento os efeitos da temperatura e do tempo de residência estão relacionados, ou seja, para uma baixa temperatura é necessário um maior tempo de residência e vice-versa [29].

Uma elevada consistência permite ganhos superiores na brancura, uma vez que fornece uma maior concentração relativa dos químicos de branqueamento que entram em contacto direto com as fibras. Para consistências superiores a 30%, ocorrem problemas de mistura em que os químicos de branqueamento já não se conseguem misturar de modo homogéneo na pasta [15].

Quanto maior a entrada de peróxido de hidrogénio, maior quantidade de soda cáustica é

necessária para a reação de branqueamento. No entanto, cargas muito elevadas de soda cáustica desencadeiam a decomposição alcalina do peróxido de hidrogénio, equação 2.2, para um pH>12, o que pode deteriorar as fibras devido a reações de degradação em meio alcalino (peeling) [29, 33].



A melhor quantidade de soda cáustica para além de depender da quantidade de peróxido a reagir também depende da temperatura e do tempo de retenção. Para temperaturas elevadas ocorre a decomposição térmica do peróxido, pela sua clivagem em radicais  $\text{OH}^\cdot$  que reagem produzindo oxigénio e água, equação 2.3. Também acontecem algumas reações secundárias de não branqueamento na celulose e na lenhina. Assim, para temperaturas elevadas é necessário uma alcalinidade baixa [29].



Normalmente utiliza-se silicato de sódio juntamente com o peróxido de hidrogénio, que tem como função controlar o pH alcalino, ser uma fonte de alcalinidade e desativar os iões metálicos [25, 34].

Existem ainda outros fatores que causam a decomposição do peróxido, como os iões metálicos que levam à formação de radicais, sendo necessário estabilizá-los com a adição de silicatos de magnésio ou agentes quelantes [6, 15, 35]. Um grande problema no branqueamento com peróxido de hidrogénio é a decomposição pela cataláse, que é uma enzima criada por bactérias para se protegerem de ataques do peróxido. Esta destrói o peróxido muito rapidamente tendo como efeito a redução de brancura da pasta. A cataláse pode ser destruída por um tratamento térmico superior a 70 °C ou por adição de um biocida [6, 31].

Na tabela 2.1, encontram-se os parâmetros recomendados para o branqueamento com peróxido de hidrogénio.

Tabela 2.1: Parâmetros para branqueamento com peróxido de hidrogénio [15, 29, 36].

Parâmetro	Valores	Observação
Consistência, %	20 - 30	Elevada consistência tem como consequência um maior ganho de brancura.
Temperatura, °C	40 - 80	A temperaturas elevadas o branqueamento é mais rápido. Temperaturas superiores a 90°C levam à degradação do peróxido de hidrogénio.
Tempo de retenção, min	10 - 60	Depende da temperatura.
Concentração peróxido hidrogénio, %	0,5 - 3	
Agentes quelantes, %	0,25	Eliminam o efeito dos metais o que diminui a degradação do peróxido de hidrogénio.
pH	9 - 12	Quanto menor o pH, mais lento é o branqueamento, mas pH muito elevado degrada o peróxido de hidrogénio.
Silicatos, %wt	1 - 5	De 1 para 5% tem-se um ganho de 3 pontos de brancura.

### 2.5.2.2 BRANQUEAMENTO COM AGENTES REDUTORES

Apesar de a maioria das partículas da tinta de impressão serem removidas durante a flotação e lavagem, os corantes da pasta permanecem ligados às fibras não sendo eliminados pelo branqueamento com peróxido de hidrogénio, mas podem ser destruídos de modo eficiente no branqueamento redutor [15].

Quantidades residuais destes agentes de branqueamento no circuito de água, podem causar uma diminuição na eficiência do peróxido de hidrogénio, uma vez que alguns produtos secundários, como o bissulfito de sódio e o tiosulfato de sódio, consomem soda cáustica e peróxido de hidrogénio [15].

Os agentes redutores não afetam negativamente as propriedades de resistência da pasta do mesmo modo que os agentes oxidantes e, portanto, as condições de aplicação não necessitam de ser tão estritamente controladas [25].

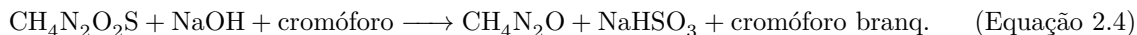
#### ●Dióxido de tioureia

O dióxido de tioureia ou *formamidine sulfinic acid* – FAS,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , é um composto estável em pó que quando se dissolve em água decompõe-se muito rapidamente, fazendo com que tenha de ser preparado pouco tempo antes da sua adição ao processo [15].

É adequado para branqueamento com elevada consistência e é muito eficiente numa elevada gama de pastas. A sua aplicação é importante para o ganho de brancura no processo de reciclagem [15].

Na reação de FAS com cromóforos redutíveis e na presença de hidróxido de sódio tem-se

como produtos principais o bissulfito de sódio,  $\text{NaHSO}_3$ , e a ureia,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , como se pode observar na equação 2.4. Durante a reação, o bissulfito de sódio entra em contacto com o oxigénio,  $\text{O}_2$ , e transforma-se em bissulfato de sódio,  $\text{NaHSO}_4$  [15].



Comparativamente com o ditionito de sódio, o FAS tem um teor inferior de enxofre, o que combinado com a utilização de menores quantidades, tem um efeito positivo na carga de sulfato no circuito de águas brancas e, uma vez que o FAS se degrada mais lentamente do que o ditionito quando exposto a oxigénio, permite que tenha uma maior gama de aplicações [15, 31]. Muitos corantes são mais facilmente reduzidos com o FAS do que com o ditionito [25].

O FAS pode ser diretamente aplicado no *pulper* em casos com uma elevada variação na proporção de papel colorido, que juntamente com a soda cáustica, permite um branqueamento eficiente prevenindo desvios indesejados na cor [15].

Na tabela 2.2, encontra-se o intervalo de valores recomendado para os diferentes parâmetros a ter em conta neste tipo de branqueamento.

Tabela 2.2: Parâmetros para branqueamento com dióxido de tioureia [15, 30, 31].

Parâmetro	Valores
Consistência, %	4 - 20
Temperatura, °C	45 - 70
Tempo de retenção, min	15 - 60
pH	8 - 11
Proporção NaOH:FAS	1:2
Quantidade de FAS,%	0,3 - 1

### ●Ditionito de sódio

O ditionito de sódio ou hidrossulfito de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , é o agente redutor mais utilizado para pastas mecânicas. Este composto é vendido como um composto estável em pó ou produzido *on site* a partir de borohidreto,  $\text{BH}_4^-$ , e bissulfito de sódio,  $\text{NaHSO}_3$  [15]. Dissocia-se nas espécies reativas anião radical sulfoxilato,  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ , dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , e no anião sulfoxilato,  $\text{SO}_2^{2-}$  [37]. A degradação deste composto pode ser induzida por contaminantes ou na presença de oxigénio. Tem como objetivo reduzir os grupos cromóforos de pasta reciclada em espécies sem cor, mas estes compostos quando são expostos a oxigénio e luz podem sofrer uma reversão da cor para um tom amarelado, figura 2.9 [15, 37].

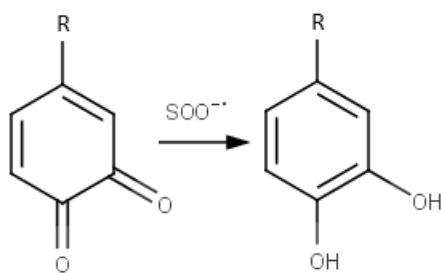
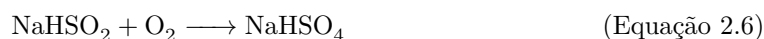


Figura 2.9: Reação do ditionito de sódio com os grupos cromóforos da pasta [29].

O efeito redutivo do ditionito de sódio durante o branqueamento é devido à sua transformação química em bissulfito de sódio,  $\text{NaHSO}_3$ , e no sal instável ácido sulfoxílico,  $\text{NaHSO}_2$ , equação 2.5 [15].



Na presença de oxigénio, o sal de sódio oxida imediatamente em bissulfato sódio,  $\text{NaHSO}_4$ , segundo a equação 2.6 [15].



Durante o branqueamento, apenas alguns cromóforos da madeira reagem parcialmente com o ditionito de sódio, como as orto- e para-quinonas, que podem ser transformados em cromóforos menos coloridos. Apenas algumas substâncias reduzidas se dissolvem, levando a uma baixa contaminação das águas brancas ou efluentes [15].

Na tabela 2.3, encontra-se o intervalo de valores recomendados para os diferentes parâmetros do branqueamento com ditionito de sódio.

Tabela 2.3: Parâmetros para branqueamento com ditionito de sódio [30, 38, 39].

Parâmetro	Valores
Consistência, %	3 - 5
Temperatura, °C	50 - 70
Tempo de retenção, min	15 - 60
pH	6 - 7
Quantidade de ditionito de sódio, %	0,5 - 1,5

## 2.6 DESAGREGAÇÃO DO PAPEL NA RECICLAGEM

O objetivo de um *pulper* é a transformação de resíduos de papel numa suspensão fibrosa que pode ser bombeada com baixa necessidade energética para as etapas de limpeza seguintes [6, 15, 30]. Nesta etapa pode-se realizar uma primeira fase de branqueamento como complemento à separação entre as fibras e os contaminantes [6]. A desagregação das fibras permite obter uma boa eficiência e uma baixa perda de fibras nas etapas de limpeza [6].

Os passos para haver a desagregação das fibras são os seguintes [6, 15]:

- Separação dos papéis e penetração da água no papel;
- Humedecimento das fibras para enfraquecer as ligações entre si;
- Quebra das ligações entre as fibras para haver a sua separação;
- Separação das fibras de contaminantes como tintas e *stickies*, com baixa degradação das fibras.

Para haver a desagregação do papel é aplicada energia, sem ser em excesso para não levar à quebra dos contaminantes. Para isto, é necessário que a resistência mecânica seja reduzida pelo humedecimento, fazendo com que as ligações de hidrogénio entre as fibras sejam quebradas. A velocidade do humedecimento depende das condições do *pulper*, tipo de papel e gramagem. O tratamento do papel com resinas também é um fator muito importante, uma vez que conferem ligações mais resistentes ao papel quando húmido e, portanto, é necessária uma energia superior para quebrar as ligações entre fibras. Assim, o papel com resistência a húmido, pode ser desagregado de modo economicamente eficiente com a adição de químicos a temperaturas elevadas [15]. Com isto, os requisitos de energia são muito importantes para combinar o tipo de *pulper* e as condições a utilizar com a capacidade necessária para o processamento do papel [6].

Existe uma gama variada de *pulpers*, que inclui sistemas de baixa (3-6%), média (6-12%) e elevada (12-20%) consistência que podem funcionar em *batch* ou em contínuo [15, 30]. Apesar de haver fábricas com *pulpers* de baixa consistência, os de elevada consistência são os mais utilizados, devido à menor degradação dos contaminantes e energia necessária [6]. Os sistemas contínuos de desagregação garantem uma pasta mais homogênea, mas necessitam de equipamento mais sofisticado e automatizado. Com *pulpers* descontínuos, os equipamentos de desagregação adaptam-se mais facilmente às necessidades de mudança do tipo de resíduos de papel, ao variar o tempo de residência [30].

### •Pulper de elevada consistência

Os *pulpers* de elevada consistência são predominantemente utilizados em sistemas de reciclagem e operam em modo *batch* [15, 30]. No geral estes são compostos por um tanque circular com um rotor helicoidal e chicanas, que ajudam na circulação no interior do *pulper* [6, 30]. Na figura 2.10 está representado um *pulper* de elevada consistência. O fluido muito viscoso circula de cima para baixo sem a criação de um vórtice e o topo do rotor permanece acima do *stock* durante a desagregação [6]. A parte superior do rotor transporta a pasta para baixo enquanto a parte inferior tem como principal função a recirculação [15]. A velocidade relativamente baixa reduz a tensão de corte dos contaminantes, mas mesmo assim são elevadas, uma vez que a diferença de velocidades entre o rotor e o *stock* é elevada. À medida que o *stock* é desagregado e é puxado para o rotor, é fornecida uma ação intensa de desfibração pela fricção entre as fibras [6, 15, 30].

Assim que os resíduos de papel tenham sido desagregados até obter a quantidade de flocos residuais requeridas, é adicionada água de diluição para a pasta ser bombeada para fora do *pulper*. Dependendo do tipo de sistema, a pasta bombeada pode passar por uma etapa de crivagem para remoção de contaminantes grosseiros que permaneceram no *pulper* [15].

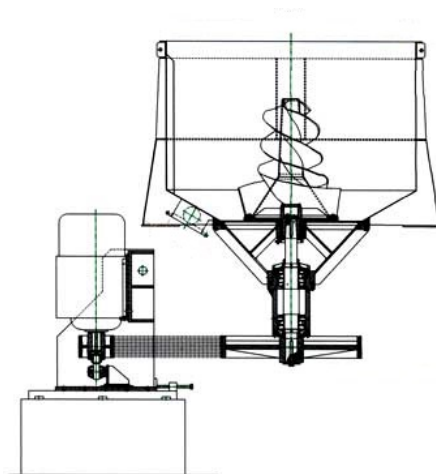


Figura 2.10: Pulper de elevada consistência.(Adaptado de [40])

As principais vantagens deste tipo de *pulper* são [6, 30, 41]:

- Poupança de químicos, uma vez que a concentração de químicos é superior para uma maior consistência levando a uma maior eficiência;
- Quebra reduzida de contaminantes devido a uma tensão de corte reduzida, o que leva a uma boa remoção de contaminantes;
- Consumo de energia reduzido comparativamente a pulpers de baixa consistência;
- Uma remoção eficiente de tinta das fibras por forças de fricção. A energia necessária depende da resistência do filme de tinta e a sua ligação às fibras.



### ●Parâmetros de desagregação do papel

A consistência no interior do *pulper* é muito importante para a dosagem de químicos, uma vez que para uma elevada consistência é necessário utilizar menos água e obtém-se uma maior concentração de químicos para a mesma quantidade, o que leva a uma maior eficiência química [15].

Temperaturas elevadas aumentam a velocidade de penetração da água e também reduzem a viscosidade da suspensão fibrosa que leva a alterações no padrão de circulação no interior do *pulper*. Temperaturas elevadas também aumentam a dispersão dos contaminantes e tinta, tendo como objetivo temperaturas inferiores para diminuir os problemas com *stickies*, e aumentam a dissolução do material orgânico o que leva a uma diminuição do rendimento [6].

O pH tem um efeito significativo na velocidade de desagregação do papel.[42] Um aumento de pH, juntamente com um aumento na consistência e na temperatura, aumenta a rapidez de humedecimento, o que resulta numa redução do tempo de desagregação e no consumo energético. Mas, pH elevado pode levar à perda de rendimento com a dissolução dos componentes fibrosos e com o aumento da dispersão da tinta [6].

Para além destes parâmetros, também se pode adicionar silicato de sódio, que é um polímero solúvel em água que se liga a iões multivalentes. Este melhora a dispersão de tinta de impressão e previne que esta se redeposite nas fibras [15].

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

Neste terceiro capítulo é realizada uma descrição das instruções de trabalho das sequências realizadas em meio industrial e dos procedimentos experimentais adoptados em laboratório.

O estudo do branqueamento de desperdício colorido foi dividido essencialmente em duas fases: primeiro foram verificadas as condições de operação da desagregação no interior do *pulper* 2 e depois estudou-se a adição de vários agentes branqueadores ao mesmo.

A seguir, vai ser realizada uma descrição do modo de execução dos ensaios no *pulper* 2, para a recolha de amostras nas diferentes fases deste trabalho. Posteriormente, vão ser descritos os procedimentos laboratoriais para a determinação da consistência, determinação do número de flocos e determinação da brancura das amostras recolhidas. Por fim, vão ser descritas as metodologias utilizadas, também em laboratório, para o controlo do pH no *pulper* e para o estudo dos agentes de branqueamento definidos.

Na figura 3.1 encontra-se o *pulper* 2 da Renova, onde foram recolhidas as amostras.



Figura 3.1: Pulper 2.

## 3.1 INSTRUÇÕES DE TRABALHO PARA MEIO INDUSTRIAL

Nesta secção encontram-se as instruções de trabalho para as sequências realizadas em meio industrial, para a recolha de amostras nas diferentes etapas deste trabalho.

Para cada amostra registou-se ainda as seguintes condições do ensaio: temperatura registada no DCS (medida - TIC18321); rotação do rotor (SIC18321 - em automático); abertura da válvula de vapor (output - TIC18321); nível do *pulper* (LI18321); *setpoint* da temperatura (*setpoint* - TIC18321); temperatura registada com termómetro; peso de desperdício que entrou no *pulper*; e quantidade dos enchimentos de água.

### 3.1.1 VERIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESAGREGAÇÃO

Nesta etapa do trabalho, estudou-se diferentes condições de desagregação no interior do *pulper*. Esta etapa foi dividida em várias fases, começando por realizar ensaios sem adição de vapor, depois começou-se a adicionar vapor com um *setpoint* de 65 °C e, por fim, realizou-se a confirmação a nível industrial dos resultados obtidos em laboratório para o controlo do pH no *pulper* (secção 3.2.4).

Os ensaios foram realizados com 8000L de água e 1500kg de desperdício, seguindo a seguinte sequência:

1. Introduzir o primeiro enchimento de água de 5000L;
2. Adicionar a soda cáustica pretendida;
3. Iniciar a introdução de vapor (*setpoint* de 65 °C);
4. Deixar agitar durante 1 minuto;
5. Introdução do desperdício no *pulper*;
6. Adição do segundo enchimento de água de 3000L;
7. Deixar desagregar durante o tempo definido.

Considerações tidas em conta:

- Para a sequência sem introdução de vapor, seguiu-se os passos 1. e de 5. a 7.;
- Para a sequência com introdução de vapor, seguiu-se os passos 1., 3. e de 5. a 7.;

- Para a sequência com introdução de soda cáustica, seguiu-se os passos de 1. a 7.. As quantidades de soda cáustica adicionadas, para o controlo do pH no *pulper*, foram as seguintes: 0.02%, 0.07%, 0.18% e 0.9%.

A recolha de amostras foi efetuada da seguinte maneira:

- Nas sequências sem e com introdução de vapor, recolheu-se amostras ao fim de 10, 15, 17, 20, 25 e 30min;
- Para a sequência com introdução de soda cáustica, foram recolhidas amostras aos 20 ou 30 minutos. Também foram recolhidas amostras para medição do pH nos passos 1. e 4.

### 3.1.2 ADIÇÃO DE UM AGENTE AUXILIAR DE BRANQUEAMENTO E DE DESAGREGAÇÃO AO PULPER

Nesta etapa adicionou-se fennospec 9368, para a verificação do seu impacto no branqueamento do desperdício. Este agente é constituído por carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e peróxido de hidrogénio (2:3) e tem como funções criar condições oxidativas, controlar o pH, melhorar a brancura da pasta e permitir uma desagregação mais rápida de papéis com resistência ao estado húmido [43]. Os ensaios foram realizados com 6675L de água e com 1250kg de desperdício. A sequência realizada foi a seguinte:

1. Ativar o primeiro enchimento de água de 5000L;
2. Adicionar 0,5% de soda cáustica;
3. Ativar a entrada de vapor, com um *setpoint* de 65 °C;
4. Agitar durante 1 minuto;
5. Introdução do desperdício com 50% de cor e 50% de branco;
6. Desagregar durante 10 minutos;
7. Adição de 50kg de Fennospec 9368;
8. Ativar o segundo enchimento de água de 1675L;
9. Desagregar durante o tempo definido.

Foram realizados cinco ensaios industriais, em dois dos quais foram recolhidas amostras ao fim de 10 (antes da adição do Fennospec) e de 20minutos, enquanto para os outros três foram recolhidas

amostras ao fim de 10, 20 e 30 minutos de desagregação. Estas amostras foram analisadas pelos métodos descritos nas secções 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3. Também foram recolhidas amostras após o ponto 4. para verificação do pH na água.

### 3.1.3 ADIÇÃO DE UM AGENTE DE BRANQUEAMENTO AO PULPER

Para esta etapa do trabalho seguiu-se a seguinte sequência:

1. Introduzir o primeiro enchimento de água de 5000L;
2. Adição da quantidade de soda cáustica definida;
3. Introdução do desperdício no *pulper*;
4. Iniciar a introdução de vapor para atingir os 70°C;
5. Adição do segundo enchimento de água de 2500L;
6. Deixar desagregar durante 20 minutos;
7. Adição do terceiro enchimento de água de 3500L;
8. Deixar agitar durante 1 minuto;
9. Adicionar a quantidade de agente branqueador definida;
10. Deixar branquear durante o tempo definido.

O ponto 7. e 8. apenas foram realizados para o branqueamento com ditionito de sódio, para obter uma consistência de 8% no interior do *pulper*. O ponto 2. apenas foi realizado para o branqueamento com FAS.

Foram recolhidas amostras nos seguintes pontos:

- Pontos 1. e 2. para medição de pH;
- Ponto 8. para determinar a consistência (secção 3.2.1), pH, brancura (secção 3.2.3) e quantidade de flocos (secção 3.2.2);
- Ponto 10. aos 10, 25 e 40 minutos de branqueamento.

## 3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS EM LABORATÓRIO

### 3.2.1 DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA

Este método permite determinar a consistência das amostras recolhidas no *pulper*. O procedimento adotado encontra-se em baixo (Adaptado de [7]).

1. Recolher a amostra do interior do *pulper* após o tempo de desagregação definido;
2. Pesar um papel de filtro e identificá-lo;
3. Pesar uma toma de amostra num copo;
4. Humedecer o papel de filtro e colocá-lo no funil de Büchner;
5. Diluir e homogeneizar a amostra para filtrar no funil;
6. Após a filtração, retirar e colocar o filtro juntamente com os sólidos retidos entre duas folhas de papel mata-borrão e passar um rolo por cima;
7. Colocar novamente o filtro entre outras duas folhas de papel mata-borrão e colocar no secador rápido durante 5 minutos;
8. Pesar o filtro com os sólidos retidos;
9. Determinar a consistência utilizando a equação 3.1.

$$\text{Consistência, \%} = \frac{\text{peso filtro com sólidos retidos} - \text{peso filtro}}{\text{peso da toma de amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

### 3.2.2 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE FLOCOS

Este método permite determinar a quantidade de flocos (aglomerados de fibras) no interior do *pulper* 2. O procedimento utilizado foi o seguinte:

1. Recolher a amostra do interior do *pulper* após o tempo de desagregação definido;
2. Determinar a consistência da amostra, seguindo o método descrito na secção 3.2.1;

3. Pesar uma toma de amostra que contenha 70g de desperdício seco;
4. Humedecer um papel de filtro, previamente pesado, e colocá-lo no Pulmac;
5. Carregar no botão iniciar para o Pulmac começar a funcionar;
6. Colocar a toma de amostra diluída no depósito do aparelho;
7. Secar os rejeitos depositados no papel de filtro no secador rápido e pesar o filtro com o filtrado;
8. Retirar o papel de filtro e desagregar o filtrado durante 5 minutos num desintegrador;
9. Passar o filtrado desagregado novamente no Pulmac com um novo filtro, previamente pesado, e repetir os pontos 4. a 7.;

A diferença de peso entre as pesagens é um indicador de flocos. Na figura 3.2 encontra-se o material necessário para este método.

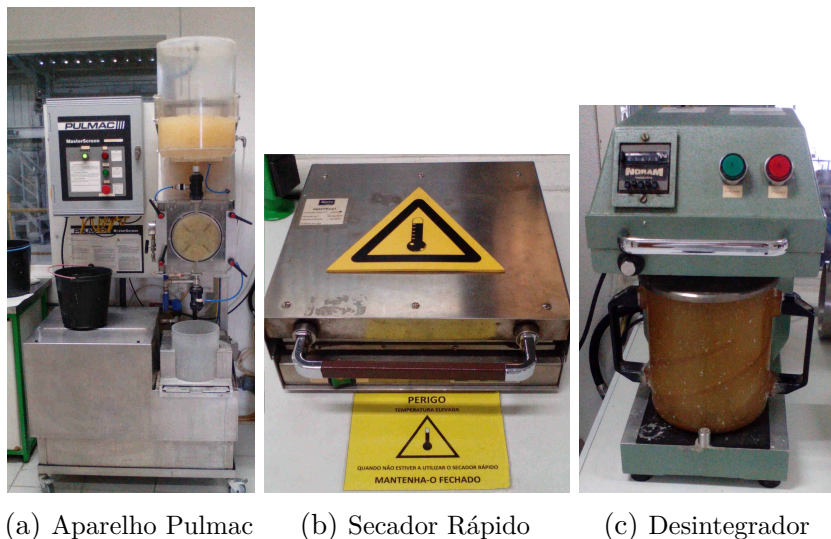


Figura 3.2: Material necessário para a determinação de flocos.

### 3.2.3 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE BRANCURA

Este método permite determinar a brancura R457 das amostras recolhidas. A brancura R457 é o fator de refletância difusa intrínseco determinado num comprimento de onda efetivo de 457nm. O procedimento adotado encontra-se em baixo (Adaptado de [7]).

1. Recolher a amostra do interior do *pulper* após o tempo de desagregação definido;

2. Determinar a consistência da amostra, seguindo o método descrito na secção 3.2.1;
3. Pesar uma toma de amostra que contenha 5g de desperdício seco;
4. Colocar um papel de filtro, devidamente identificado, no funil de Büchner;
5. Diluir e homogeneizar a amostra para filtrar no funil;
6. Colocar outro filtro sob a amostra, de modo a formar uma pastilha;
7. Depois de filtrar, colocar a pastilha entre folhas de papel mata-borrão e passar um rolo por cima;
8. Colocar novamente a pastilha entre outras duas folhas de papel mata-borrão e colocar no secador rápido durante 3 minutos;
9. Retirar o papel de filtro que foi colocado sobre a amostra no funil e medir a brancura R457 no refletómetro “Elrepho 3000”.

### 3.2.4 ENSAIO LABORATORIAL PARA CONTROLO DO PH NO PULPER

Para o controlo do pH no *pulper*, numa fase inicial foi necessário realizar ensaios laboratoriais. Para estes ensaios, primeiro realizou-se a recolha de amostras ao fim de 20 e 30 minutos do *pulper* 2, seguindo as instruções da secção 3.1.1 para sequência com adição de vapor. Posteriormente, adotou-se o seguinte procedimento:

1. Determinação da consistência(secção 3.2.1) das amostras recolhidas;
2. Realizar uma diluição de 1:10 da solução de soda cáustica (50% wt) utilizada na DIRE, num balão volumétrico;
3. Diluir uma toma de amostra das amostras recolhidas com 5g de desperdício seco para obter uma consistência de 2,5%, por forma a facilitar a homogeneização aquando da adição da solução de soda cáustica;
4. Com uma pipeta automática adicionar incrementos da solução preparada de soda cáustica às tomas de amostra para alcançar valores de pH de 9, 10, 11 e 12;
5. Registar os valores obtidos.



### 3.2.5 ADIÇÃO DE AGENTES DE BRANQUEAMENTO DEFINIDOS À PASTA EM LABORATÓRIO

Para este estudo primeiro foi necessário a recolha de amostras do *pulper*, seguindo a sequência descrita na secção 3.1.1, em que nas amostras utilizadas para os ensaios laboratoriais com peróxido de hidrogénio e FAS adicionou-se 0,1% de soda cáustica e no caso do ditionito de sódio apenas houve a introdução de vapor. Apenas foi realizado um ensaio industrial para cada um dos agentes de branqueamento e as amostras foram recolhidas ao fim de 20 minutos de desagregação.

Estas amostras foram analisadas utilizando os métodos de determinação da consistência (secção 3.2.1), determinação de flocos (secção 3.2.2) e depois utilizou-se procedimento descrito em baixo.

1. Diluir a amostra para obter a consistência pretendida;
2. Colocar uma toma de amostra que tenha 5g de pasta seca num saco de plástico;
3. Colocar o saco de plástico em banho maria a 70°C;
4. Realizar uma diluição de 1:10 de solução de soda cáustica (50% wt) utilizada na DIRE num balão volumétrico e reservar;
5. Adicionar, com uma pipeta automática, a solução de soda cáustica preparada anteriormente ao saco de plástico até obter o pH pretendido;
6. Preparar a solução de branqueador de acordo com a diluição pretendida;
7. Adicionar, com uma pipeta automática, a quantidade pretendida de branqueador ao saco de plástico, fechar o saco e esperar o tempo definido para ocorrer o branqueamento;
8. Ao fim deste tempo, determinar a brancura da amostra seguindo o método descrito na secção 3.2.3.

Para os três branqueadores, as amostras foram analisadas uma vez do seguinte modo:

- **Ditionito de sódio:** Os passos 4. e 5. não foram efetuados. As amostras foram analisadas para consistências de 3, 5, 8, 10 e 14%, para quantidades de ditionito de 0,2, 0,5, 1, 1,5 e 2% e com tempos de residência de 10, 25 e 40 minutos;
- **FAS:** As amostras foram analisadas para consistências de 10, 12 e 14%, com pH de 9, 10 e 11 e quantidades de FAS de 0,25, 1 e 1,5% para tempos de residência de 10, 25 e 40 minutos;
- **Peróxido de hidrogénio:** As amostras foram analisadas para consistências de 10, 12 e 14%, com pH de 9, 10 e 11 e quantidades de peróxido de 0,5, 1,5 e 3% para tempos de residência de 10, 25 e 40 minutos.

# ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DESAGREGAÇÃO

---

Neste quarto capítulo vão ser discutidos os resultados obtidos durante a verificação das condições de desagregação no *pulper* 2.

## 4.1 CARACTERÍSTICAS DO PULPER 2

O *pulper* 2 foi instalado em 2003 e, como já foi referido anteriormente, tem como objetivo transformar o desperdício da Renova numa suspensão fibrosa que pode ser bombeada com baixa necessidade energética para as etapas de limpeza seguintes.

O desperdício que entra neste *pulper* provém de vários pontos da fábrica de papel da Renova e, portanto, engloba uma grande variedade de papéis que se diferenciam na gramagem, matéria-prima fibrosa e aditivos. Com isto, as cargas apresentam diferentes características e nem sempre é necessário proceder ao branqueamento do desperdício.

Este *pulper* trabalha com consistências entre 12 e 18% (elevada consistência), apresenta um volume útil de 13,1 m<sup>3</sup> e tem um rotor helicoidal que consegue atingir as 170 rotações por minuto com uma potência de 230kW.

## 4.2 DESAGREGAÇÃO NO PULPER SEM E COM INTRODUÇÃO DE VAPOR

Para esta etapa seguiu-se as instruções de trabalho que se encontram na secção 3.1.1 para sem e com introdução de vapor. Nas figuras 4.1 e 4.2 encontram-se os resultados obtidos nesta etapa da evolução de desagregação do desperdício ao longo do tempo.

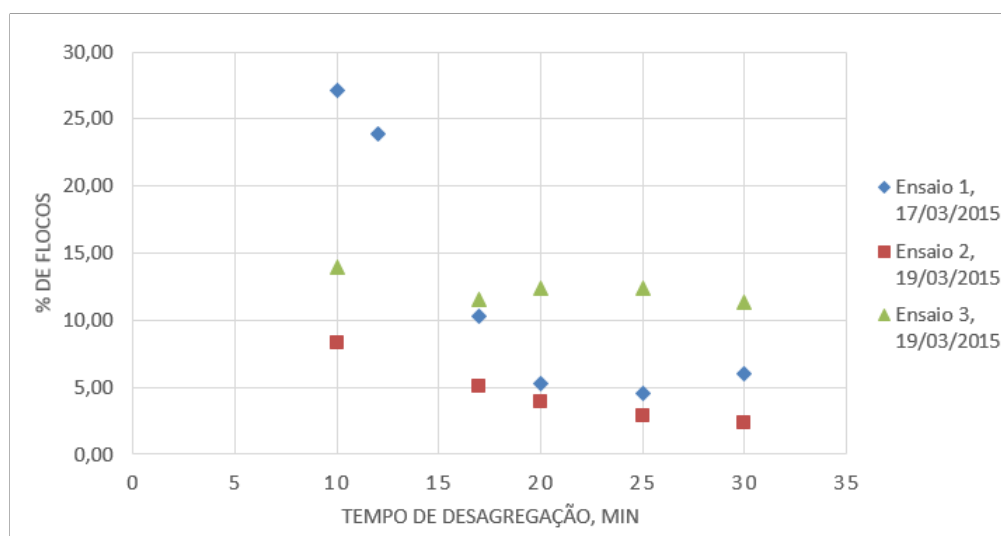


Figura 4.1: Teor de flocos em função do tempo sem a introdução de vapor no *pulper*.

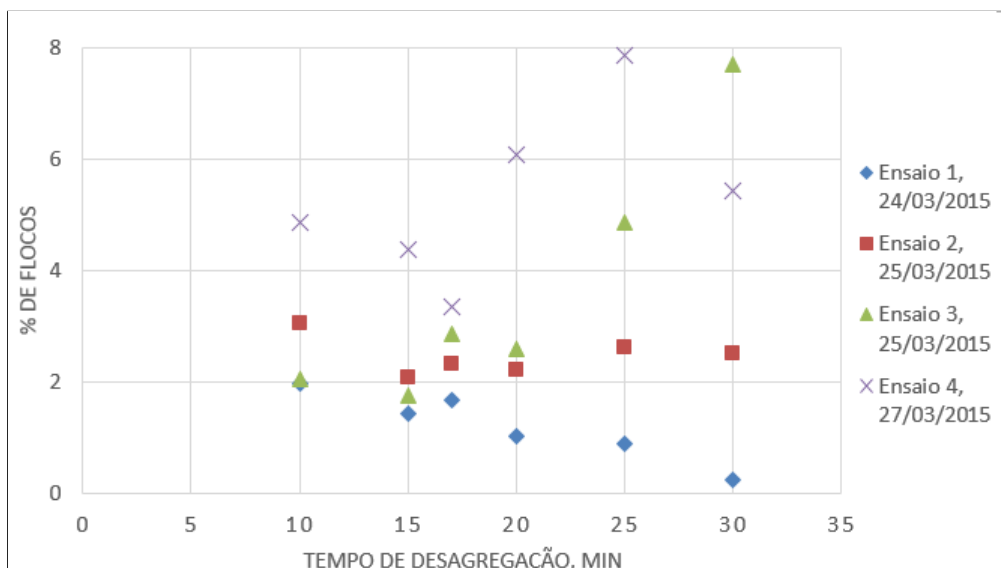


Figura 4.2: Teor de flocos em função do tempo com a introdução de vapor no *pulper*.

Por análise das figuras, é possível observar que para os ensaios realizados com vapor houve menor teor de flocos comparativamente com os ensaios realizados sem vapor para o mesmo período de

tempo. Isto acontece porque nos ensaios com introdução de vapor atingiu-se temperaturas de 70°C enquanto sem vapor apenas se atingiu os 40°C e quando a temperatura é superior maior é a velocidade de penetração da água no papel, o que facilita a quebra das ligações entre fibras e também as torna mais maleáveis.

Nos ensaios sem introdução de vapor é evidente a diminuição de flocos ao longo do tempo, uma vez que com o tempo de desagregação há uma evolução na quebra de ligações entre fibras devido à penetração da água. No entanto, pode-se observar variações entre os ensaios realizados: ao fim de 20 minutos no ensaio 2 tem-se cerca de 4% de flocos enquanto no ensaio 3 tem-se cerca de 12%, devido às diferenças nas características do desperdício em cada um dos ensaios. No caso de desperdício com aditivos que conferem resistência ao estado húmido (toalhas de mesa, rolos de cozinha, guardanapos), a velocidade de humedecimento das fibras é inferior sendo necessário um tempo de desagregação superior para se obter os mesmos resultados comparativamente com um papel que não tem este tipo de aditivos (papel higiénico).

Já nos ensaios com introdução de vapor, nem sempre se observa uma diminuição de flocos com o tempo de desagregação, uma vez que no momento da recolha das amostras no *pulper* a suspensão fibrosa pode não estar completamente homogênea.

Nesta etapa também se observou a evolução da brancura com o tempo de desagregação dos ensaios apresentados anteriormente. A brancura é um indicador de aptidão para branqueamento nas etapas que se seguem. Nas figuras 4.3 e 4.4 é possível observar esta evolução.

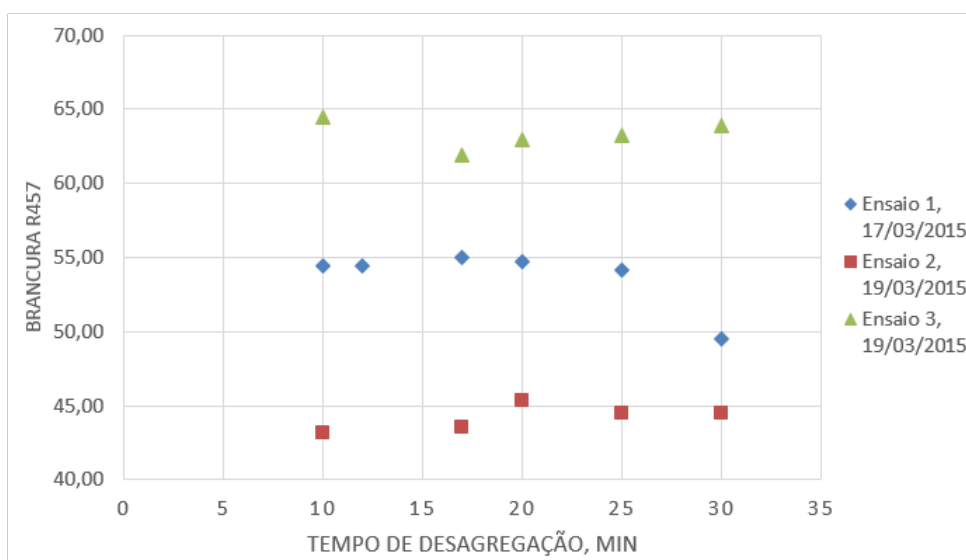


Figura 4.3: Brancura R457 em função do tempo sem a introdução de vapor no *pulper*.

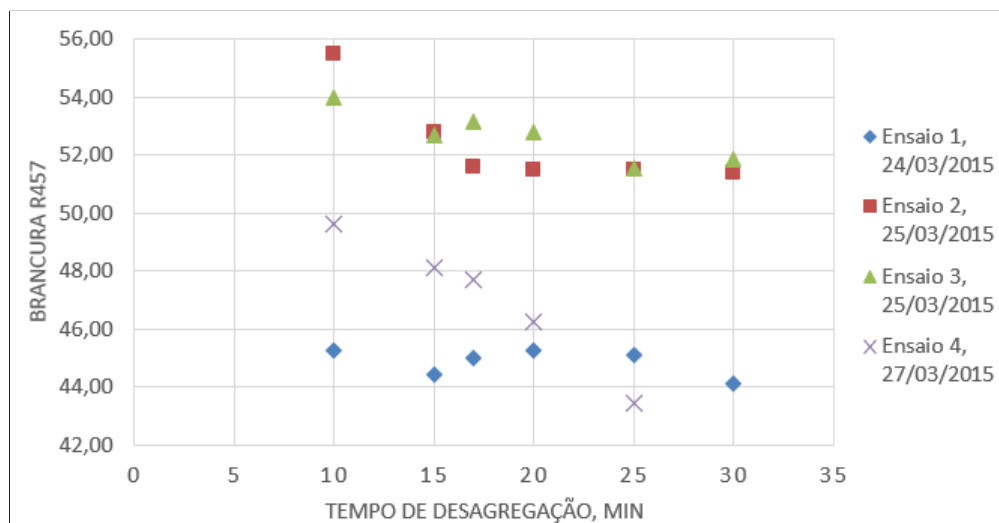


Figura 4.4: Brancura R457 em função do tempo com a introdução de vapor no *pulper*.

Por análise destas figuras pode-se constatar que no caso sem introdução de vapor não há alterações significativas na brancura, já para os ensaios com introdução de vapor observa-se uma diminuição de 4 graus de brancura no ensaio 2 e de 6 graus de brancura no ensaio 4. Esta diminuição acontece porque uma parte do papel utilizado nestes ensaios pode ser proveniente de pasta mecânica que contém lenhina e esta condensa quando sujeita a temperaturas elevadas (o vapor é introduzido a uma pressão de cerca de 3 bar), levando à formação de novos compostos cromóforos, tendo como consequência a diminuição da brancura da suspensão fibrosa.

### 4.3 CONTROLO DO PH NO PULPER

Numa primeira fase desta etapa, foram realizados ensaios em laboratório seguindo o procedimento que se encontra na secção 3.2.4, com amostras recolhidas ao fim de 20 e 30 minutos do *pulper* para a sequência com introdução de vapor na secção 3.1.1.

Na tabela 4.1, encontram-se as quantidades de soda cáustica a adicionar ao *pulper* para obter o pH pretendido no interior do *pulper*, determinadas a partir dos ensaios realizados em laboratório. A partir destes resultados foram realizados os ensaios industriais seguindo as instruções de trabalho que se encontram na secção 3.1.1 com introdução de soda cáustica.

Na figura 4.5, encontram-se os resultados obtidos do pH com as diferentes quantidades de soda cáustica adicionadas. Pela sua análise observa-se que com a introdução de 0,9% de soda cáustica obtém-se um pH de cerca de 11 no *pulper*, com a adição de 0,18% obtém-se um pH de 10 e com a

adição de 0,07% obtém-se um pH de quase 9. Para a adição de 0,02% não foi possível realizar os ensaios, uma vez que é uma quantidade muito baixa e não é possível doseá-la corretamente ao *pulper*.

Tabela 4.1: Quantidade de soda cáustica a adicionar para obter um determinado pH.

pH inicial	pH final	% adicionada ao <i>pulper</i>
8	9	0,02
	10	0,07
	11	0,18
	12	0,9



Figura 4.5: pH obtido consoante a quantidade de soda cáustica adicionada ao *pulper*.

A diferença de pH entre o laboratório (consistência 2,5%) e o meio industrial (consistência de 12%) deve-se ao efeito de Gibbs-Donnan, uma vez que a fibra (carga negativa) funciona como uma membrana permeável ao catião  $\text{Na}^+$  e assim quanto maior for o teor de fibra maior será a diminuição do pH no meio.

Na figura 4.6, encontra-se a representação da variação do teor de flocos com o pH no interior do *pulper*. Pela sua análise, pode-se concluir que quanto maior o pH maior é a velocidade de desagregação do papel e, portanto, menor é a quantidade de flocos no interior do pulper ao fim de 20 e 30 minutos. No entanto, não se deve trabalhar com um meio muito alcalino porque pode deteriorar as propriedades das fibras devido a reações de degradação em meio alcalino (*peeling*).

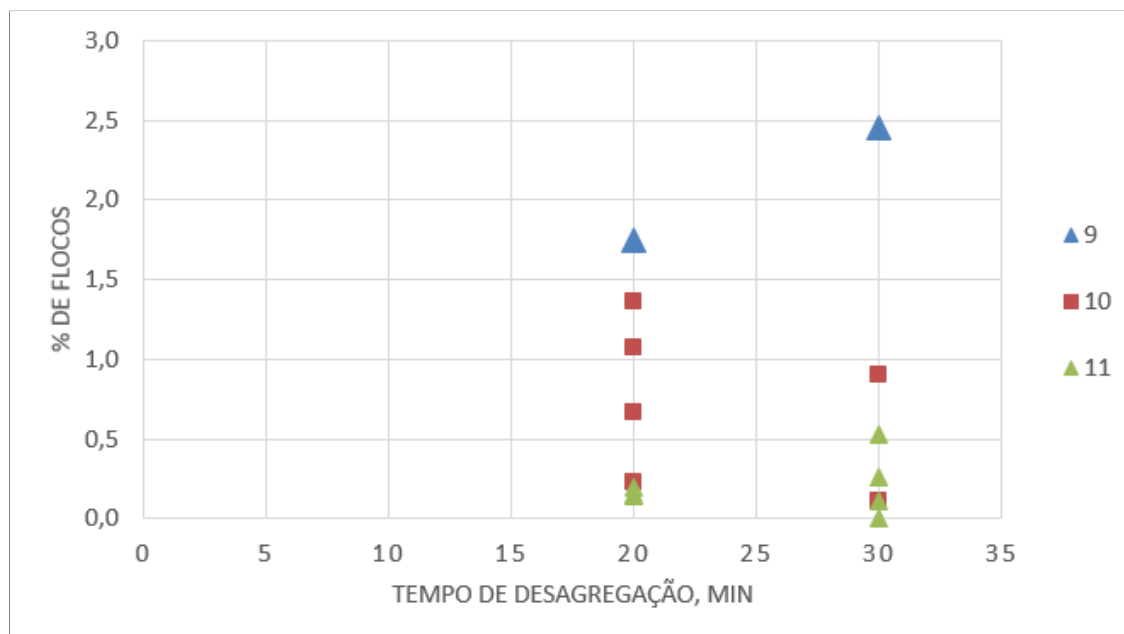


Figura 4.6: Evolução do teor de flocos com alteração do pH no *pulper*.

#### 4.4 IMPACTO DA ADIÇÃO DE UM AGENTE AUXILIAR DE BRANQUEAMENTO E DE DESAGREGAÇÃO AO PULPER

Para esta etapa seguiu-se as instruções de trabalho que se encontram na secção 3.1.2. Na figura 4.7, encontra-se representada a evolução da brancura com o tempo de desagregação.

Por observação desta figura pode-se concluir que o fennospec 9368 (carbonato de sódio e peróxido de hidrogénio (2:3)) não teve um impacto positivo na brancura do desperdício e no ensaio 5 há ainda uma diminuição na brancura. Esta diminuição da brancura, como foi explicado na secção 4.2, pode ser devido à carga que entrou no *pulper* conter desperdício proveniente de pasta mecânica e com a introdução de vapor ter ocorrido a condensação da lenhina, o que diminui a brancura da pasta devido à formação de novos compostos cromóforos.

Para além de auxiliar de branqueamento este agente também é um auxiliar de desagregação do papel com resistência ao estado húmido e na figura 4.8 encontra-se a representação gráfica da evolução da desagregação do desperdício com o tempo. Pela sua análise, pode-se observar que há uma tendência na diminuição de flocos após a adição do fennospec, excepto para os ensaios 2 e 5 que pode estar relacionado com a não homogeneização no interior do *pulper*. No entanto, ao fim de 30 minutos de desagregação obteve-se resultados muito semelhantes aos obtidos com os ensaios realizados na etapa de controlo do pH no *pulper* (secção 4.3) para um pH de 10 e 11. É de notar que na realização dos ensaios com fennospec 9368 também foi adicionada soda cáustica (0,5%) o que permitiu obter um pH

entre 10 e 11 no interior do *pulper*. Este agente apenas tem um impacto positivo na desagregação de papel que contém aditivos que lhe conferem resistência ao estado húmido, uma vez que o peróxido de hidrogénio destrói as ligações covalentes entre as moléculas da resina, no entanto, a quantidade de desperdício com este tratamento pode variar consideravelmente entre ensaios. Também é preciso ter em atenção que o peróxido de hidrogénio é incompatível com os agentes redutores de branqueamento.

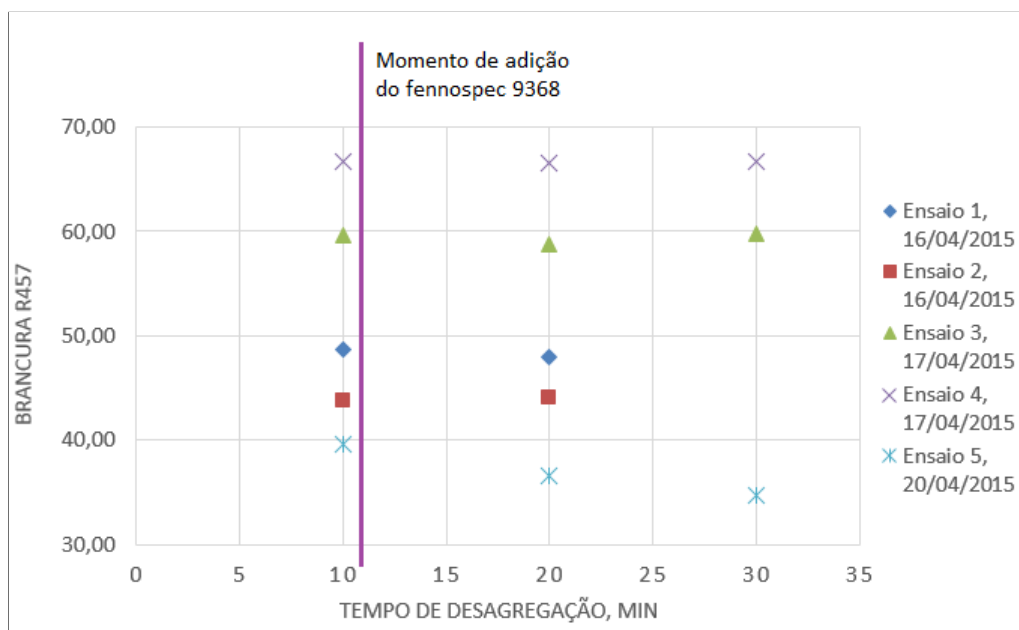


Figura 4.7: Evolução da brancura com o tempo de desagregação.

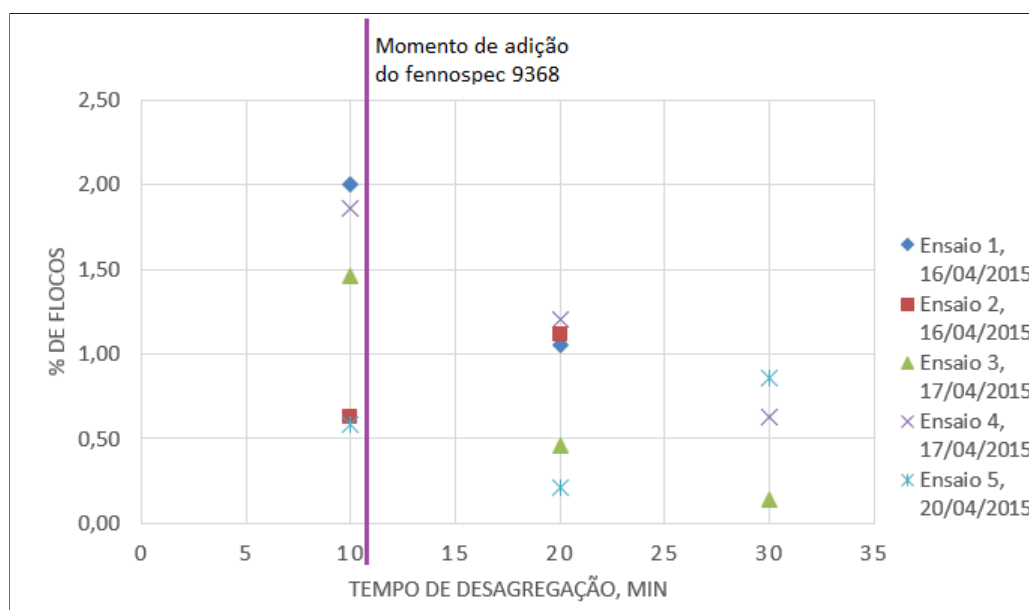


Figura 4.8: Representação do teor de flocos com o tempo de desagregação.



Com a discussão realizada neste capítulo é possível concluir que as melhores condições de desagregação no *pulper* são com a introdução de vapor com um *setpoint* de 65 °C, 0,18% de soda cáustica (pH de 10) e 30 minutos de desagregação. Os ensaios com introdução de fennospec obtiveram resultados semelhantes aos ensaios com introdução só de soda cáustica.

## ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO

---

Neste quinto capítulo vão ser discutidos os resultados obtidos nos ensaios de branqueamento realizados em laboratório e em meio industrial. Também foram realizados ensaios em meio industrial para verificar se a utilização de agentes redutores na etapa de desagregação afetam ou não o branqueamento oxidativo que ocorre na torre de branqueamento 1.

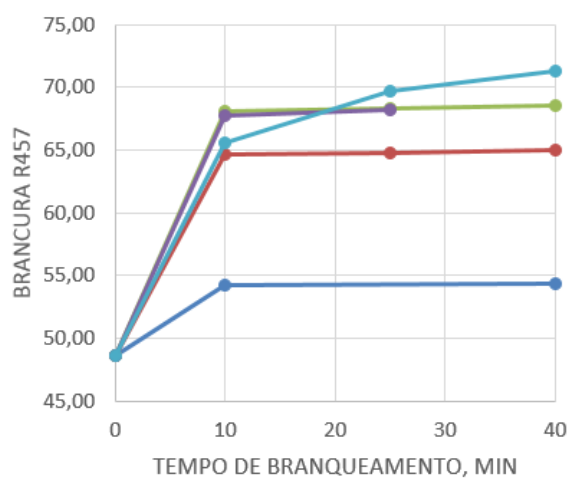
### 5.1 ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO EM LABORATÓRIO

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos do estudo realizado em laboratório seguindo as instruções que se encontram na secção 3.2.5, em que primeiro foi necessário proceder à recolha de amostras do *pulper* para serem analisadas em laboratório com os agentes de branqueamento definidos.

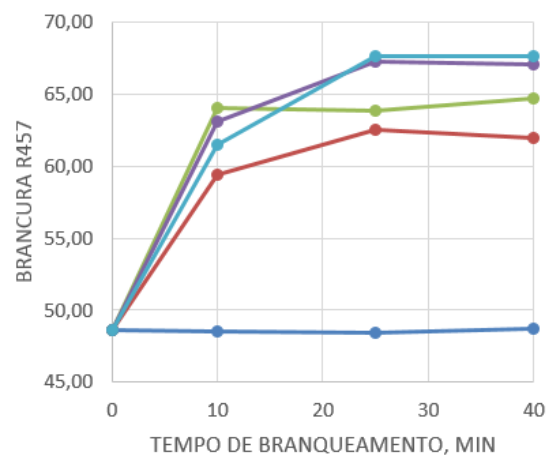
#### 5.1.1 BRANQUEAMENTO COM DITIONITO DE SÓDIO

Os resultados obtidos para o branqueamento com ditionito de sódio encontram-se na figura 5.1. Os ensaios foram realizados a 70°C e com pH de 7,5.

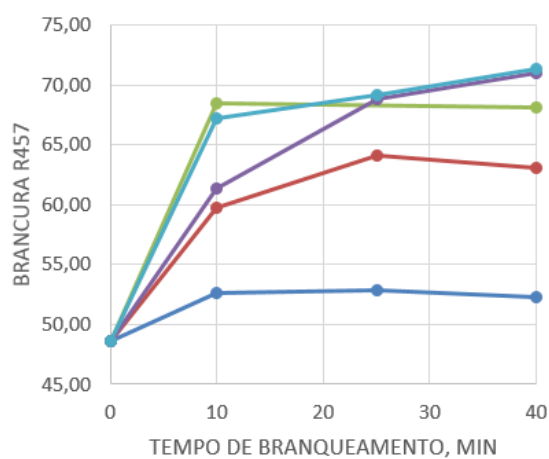
Segundo a literatura o ditionito de sódio é mais eficiente para baixas consistências (3 a 5%) e por análise da figura isto confirma-se já que os melhores resultados foram obtidos para consistências de 3 e 8%, excepto para uma consistência de 5% em que se obteve valores inferiores comparativamente com as outras consistências. Para uma consistência de 3% foi possível atingir um máximo na brancura de 72°, para consistência de 8% um máximo de 71°, para consistência de 10% um máximo de 70° e finalmente para uma consistência 14% obteve-se um máximo de 69°.



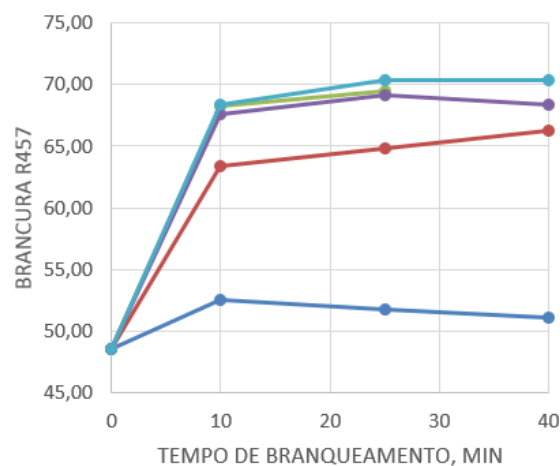
(a) Consistência 3%



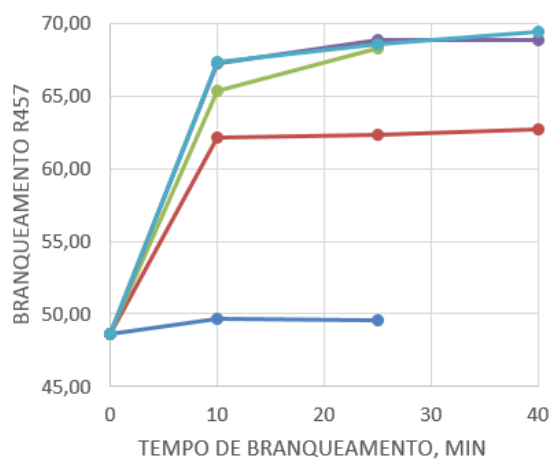
(b) Consistência 5%



(c) Consistência 8%



(d) Consistência 10%



(e) Consistência 14%

Figura 5.1: Evolução da brancura com o tempo de residência do ditonito de sódio para um pH de 7,5. Legenda: — 0.2% — 0.5% — 1% — 1.5% — 2% (wt) de ditonito de sódio.

No global, pode-se observar que para adições entre 1 e 2%(wt) de ditionito de sódio os resultados no ganho de brancura são muito semelhantes. Para uma adição de 2%(wt) de ditionito houve um ganho de até 23° de brancura para as consistências de 3% e 8%, para a adição de 1,5%(wt) houve um ganho de até 22° de brancura para uma consistência de 8% e para uma adição de 1%(wt) houve um ganho de até 20° para 3, 8 e 10% de consistência. Já para uma adição de 0,25%(wt) de ditionito apenas houve um ganho máximo de 6 graus na brancura para uma consistência de 3% e para a adição de 0,5%(wt) houve ganhos de até 18 graus para uma consistência de 10%.

Pode-se observar também que o branqueamento ocorre quase todo nos primeiros 10 minutos, havendo ainda um ligeiro ganho entre os 10 e os 25 minutos. Entre os 25 e 40 minutos, não se observam alterações significativas na brancura.

A partir das coordenadas CIELAB é possível observar quais os compostos cromóforos desta amostra que foram branqueados na reação de branqueamento com o ditionito de sódio. Na tabela 5.1, encontram-se as coordenadas da amostra inicial e da amostra analisada para uma consistência de 3% e adição de 2%(wt) de ditionito de sódio.

Tabela 5.1: Alterações nas coordenadas CIELAB com a adição de ditionito de sódio.

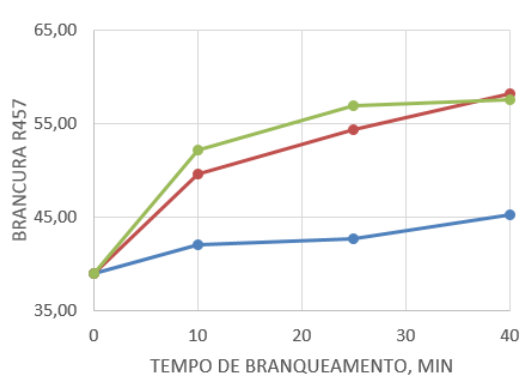
Amostra	L	a	b	Brancura R457
Amostra inicial	80,5	+6,7	+9,3	48,6
Amostra c consistência 3% e dose de 2% de DS	89,3	+0,5	+3,5	71,6

Por análise da tabela, pode-se observar que a coordenada L (luminosidade) aumentou quase 9 pontos e, portanto, a amostra ficou mais branca. A coordenada a (+ para vermelho e - para verde) diminuiu quase 6 pontos ficando próximo do 0, o que significa que se eliminou quase todos os compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha e a coordenada b (+ para amarelo e - para azul) baixou de 9 para 3,5, portanto houve uma diminuição dos compostos cromóforos responsáveis pela cor amarela. Estas coordenadas são o que definem a brancura da pasta.

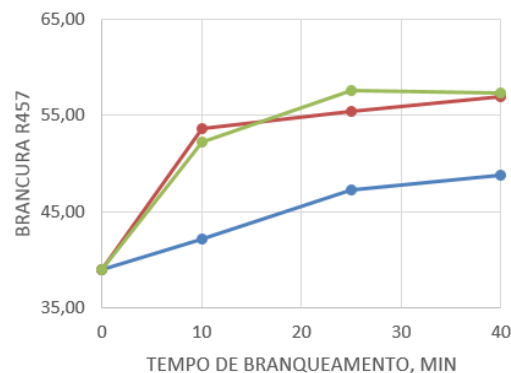
Com estes resultados pode-se concluir que as melhores condições de branqueamento com este agente redutor são para uma adição de 1%(wt) de ditionito, para consistências de 3, 8 e 10% e com um tempo de reação entre 10 e 25 minutos.

### 5.1.2 BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE TIOUREIA

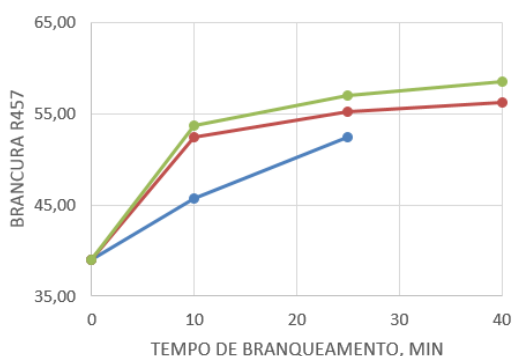
Os resultados obtidos para o branqueamento com dióxido de tioureia encontram-se nas figuras 5.2 e 5.3. Os ensaios foram realizados a 70°C.



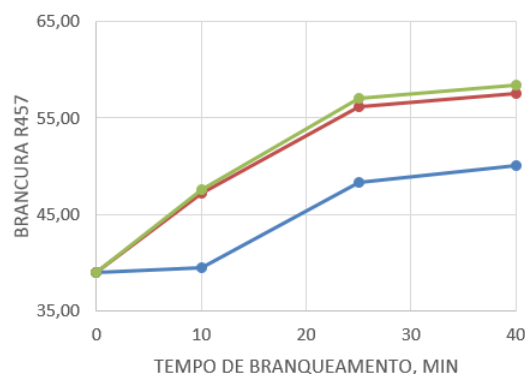
(a) pH 9, consistência 10%



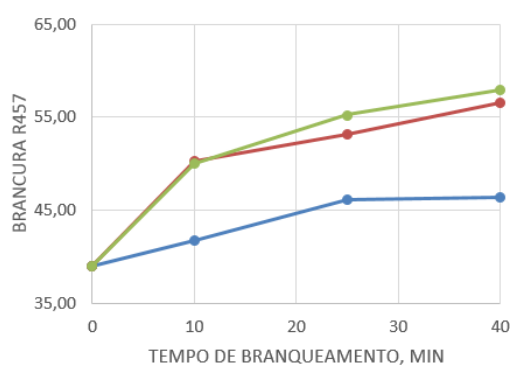
(b) pH 10, consistência 10%



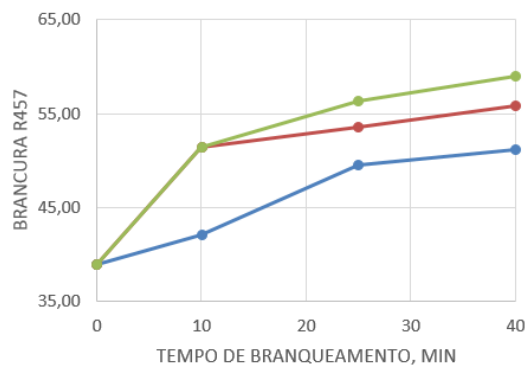
(c) pH 11, consistência 10%



(d) pH 9, consistência 12%

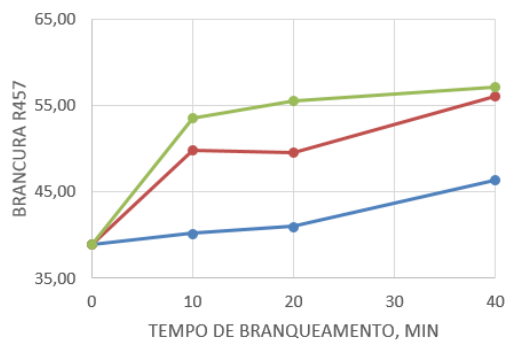


(e) pH 10, consistência 12%

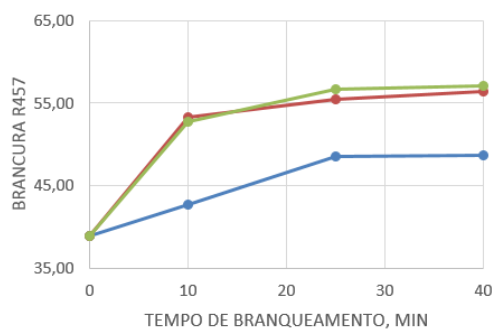


(f) pH 11, consistência 12%

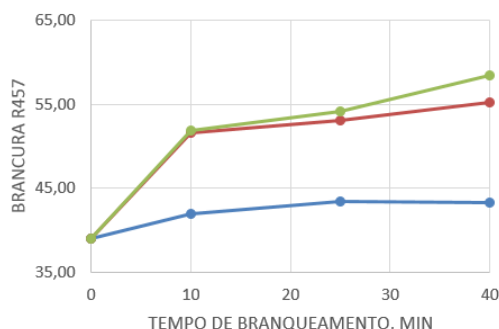
Figura 5.2: Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do FAS em laboratório, para consistência 10 e 12%. Legenda: — 0,25% — 1% — 1,5% (wt) de FAS.



(a) pH 9, consistência 14%



(b) pH 10, consistência 14%



(c) pH 11, consistência 14%

Figura 5.3: Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do FAS em laboratório, para consistência de 14%. Legenda: — 0,25% — 1% — 1,5% (wt) de FAS.

Por análise dos gráficos, não se verificam alterações significativas no branqueamento entre as consistências e pH estudados. É evidente que quanto maior for a adição de FAS maior é o ganho de brancura, mas a diferença entre a adição de 1%(wt) e 1,5%(wt) é pouco significativa. Para a adição de 1,5%(wt) obteve-se um ganho máximo de 20° de brancura, para a adição de 1%(wt) obteve-se um ganho máximo de 19° e, por fim, para a adição de 0,25%(wt) houve um ganho máximo de 12°. O ganho na brancura foi superior nos primeiros 10 minutos de branqueamento, entre os 10 e os 25 minutos continua a haver um aumento menos acentuado, mas ao contrário do branqueamento com ditionito de sódio, continua-se a observar um aumento significativo na brancura entre os 25 e os 40 minutos.

Na tabela 5.2, encontram-se as coordenadas da amostra inicial e da amostra com a adição de 1,5%(wt) de FAS, consistência 12% e pH de 11 ao fim de 40 minutos. Feita a análise desta, pode-se concluir que a coordenada L (luminosidade) aumentou cerca de 13 pontos e, portanto, a amostra ficou mais branca. A coordenada a diminuiu 4 pontos ficando negativa (-3,5), o que significa que houve a formação de compostos cromóforos responsáveis pela cor verde ou que havia compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha e verde em simultâneo e eliminou-se os de cor vermelha. A coordenada b subiu 1 ponto, portanto houve um aumento dos compostos cromóforos responsáveis pela cor amarela.

Tabela 5.2: Alterações nas coordenadas CIELAB com a adição de FAS.

Amostra	L	a	b	Brancura R457
Amostra inicial	72,0	+0,5	+6,2	39,0
Amostra com consistência 12%, pH 11 e dose de 1,5% de FAS	85,1	-3,58	+7,5	59,0

Com estes resultados pode-se concluir que as melhores condições de branqueamento são para uma adição de 1%(wt) de FAS, para consistências de 10 e 14%, pH entre 9 e 10 e com um tempo de reação entre 25 e 40 minutos.

### 5.1.3 BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Os resultados obtidos para o branqueamento com peróxido de hidrogénio encontram-se nas figuras 5.4, 5.5 e 5.5. Por análise destas figuras observa-se uma diminuição na brancura da pasta tratada com peróxido de hidrogénio. Uma das possíveis causas é o amarelecimento da pasta em meio alcalino, devido à solubilização parcial da lenhina residual que leva à produção de derivados coloridos (compostos cromóforos). Outra causa poderá ser devido ao peróxido de hidrogénio necessitar de um  $\text{pH} \geq 11,6$  para a formação do anião  $\text{OOH}^-$  responsável pelo branqueamento, mas para um  $\text{pH} > 12$  ocorrem reações de degradação em meio alcalino que deterioram as propriedades mecânicas das fibras e portanto só foram realizados ensaios para pH de 9, 10 e 11. Como não há a formação do anião  $\text{OOH}^-$  para estes valores de pH, podem ocorrer reações indesejadas com produtos de degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  levando à formação de novos compostos cromóforos diminuindo assim a brancura da pasta.

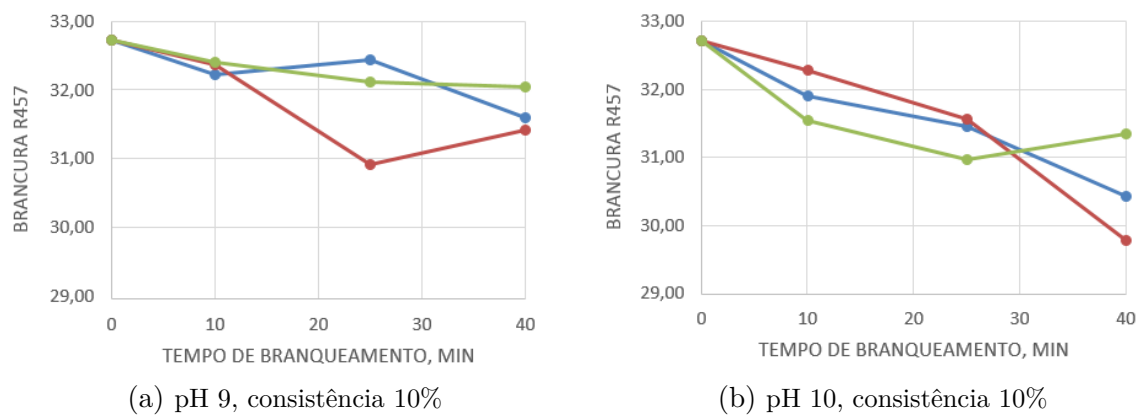
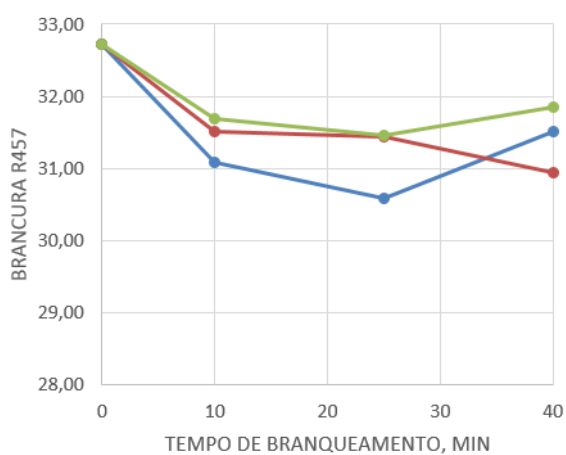
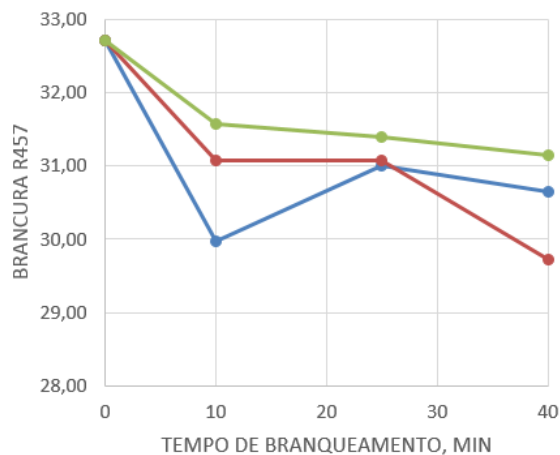


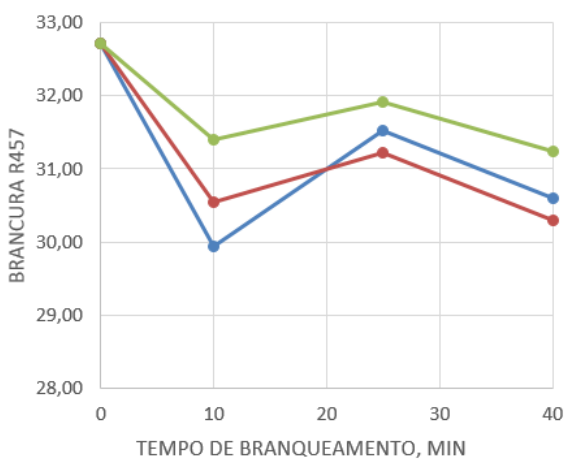
Figura 5.4: Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogénio em laboratório, para um pH de 9 e 10 para consistência de 10%. Legenda: — 0.5% — 1.5% — 3% (wt) de peróxido de hidrogénio.



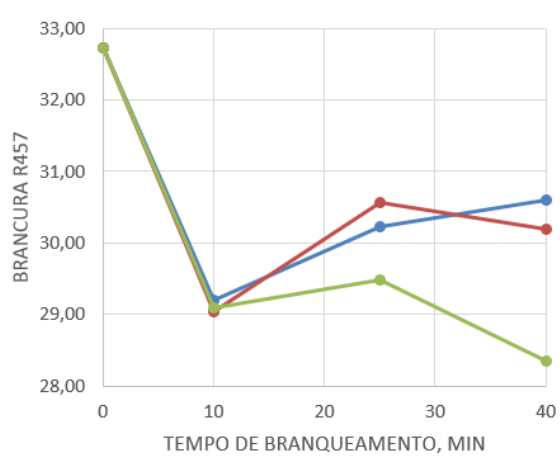
(a) pH 11, consistência 10%



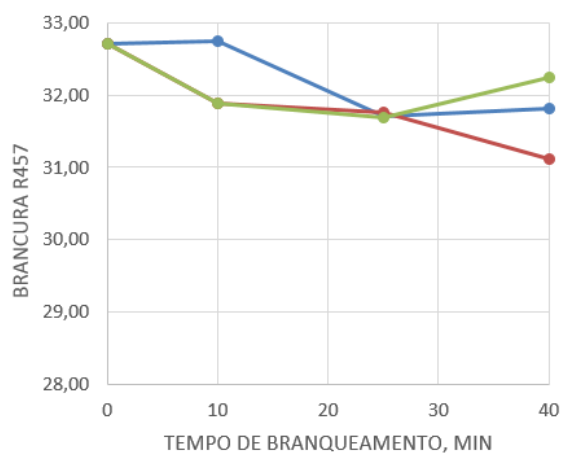
(b) pH 9, consistência 12%



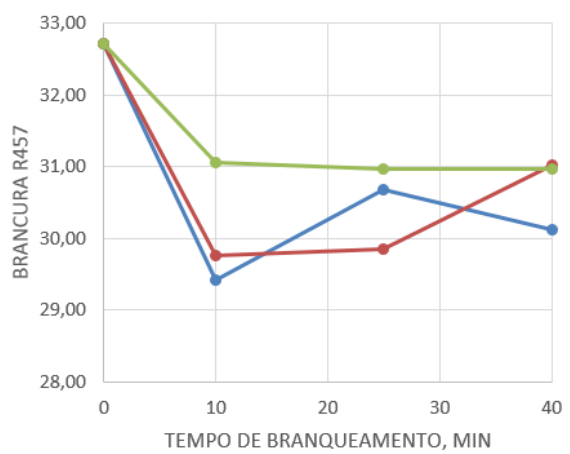
(c) pH 10, consistência 12%



(d) pH 11, consistência 12%



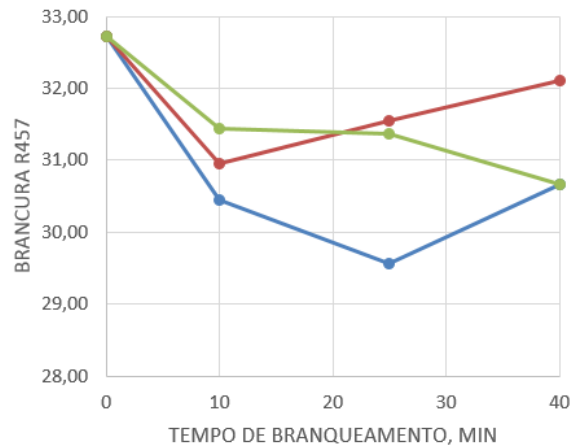
(e) pH 9, consistência 14%



(f) pH 10, consistência 14%

Figura 5.5: Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogénio em laboratório, ensaios para um pH de 11 a consistência de 10%, ensaios a consistência de 12% e ensaios com pH de 9 e 10 para uma consistência de 14%. Legenda: — 0.5% — 1,5% — 3% (wt) de peróxido de hidrogénio.





(a) pH 11, consistência 14%

Figura 5.6: Evolução da brancura com o tempo de branqueamento do peróxido de hidrogênio em laboratório, ensaio para pH de 11 com um consistência de 14%. Legenda: — 0,5% — 1,5% — 3% (wt) de peróxido de hidrogênio.

## 5.2 ENSAIOS DE BRANQUEAMENTO EM MEIO INDUSTRIAL

Depois de realizados os ensaios em laboratório e feita a sua análise, foram realizados ensaios em meio industrial seguindo a sequência da secção 3.1.3. Como já foi explicado no capítulo anterior o desperdício que entra no *pulper* engloba uma grande variedade de papéis que se diferenciam na gramagem, matéria-prima fibrosa e aditivos e portanto o resultado do branqueamento da pasta vai variar entre os ensaios.

### 5.2.1 BRANQUEAMENTO COM DITIONITO DE SÓDIO

A partir dos resultados obtidos em laboratório, realizaram-se os ensaios em meio industrial com as seguintes condições:

- 1%(wt), 1,5%(wt) e 2%(wt) de ditionito de sódio;
- Temperatura de 70°C;
- Recolha de amostras aos 10, 25 e 40 minutos de branqueamento;
- 20 minutos de desagregação;
- Consistências de 3% e 8%.

Na tabela 5.3, encontram-se os resultados obtidos com o agente de branqueamento com ditonito de sódio em meio industrial.

Tabela 5.3: Resultados obtidos com ditonito de sódio em meio industrial.

Ensaio, Data	%DS	pH	Consist., %	Tempo branq., min	L	a	b	Brancura R457	$\Delta$ branc	Temp., °C
1, 25/05/2015	1	7,3	8,1	0	79,2	-5,1	7,8	48,6	12,1	42
				25	87,9	-6,3	4,9	60,7		60
				40	84,9	-5,3	4,9	60,7		67
2, 27/05/2015	1	7,5	7,1	0	78,9	12,2	13,2	42,8	25,5	46
				25	88,8	0,7	3,9	69,5		72
				40	88,2	1,0	4,0	68,2		72
3, 27/05/2015	2	7,6	10,0	0	81,3	-3,6	5,7	55,2	14,3	43
				25	87,1	-3,9	0,5	70,0		62
				40	87,1	-3,1	0,9	69,5		68
4, 28/05/2015	1,5	7,4	8,4	0	85,8	0,2	15,6	52,0	24,3	-
				-	-	-	-	-		-
				60	90,6	0,2	1,1	76,4		90
5, 28/05/2015	1	7,2	13,0	0	85,6	2,9	12,5	54,7	16,6	65
				10	88,7	-0,1	2,8	70,6		65
				25	87,9	1,2	2,6	68,6		65
6, 29/05/2015	1,5	7,7	13,5	0	83,3	4,6	13,2	49,9	18,7	60
				10	87,9	1,1	2,6	68,9		68
				25	87,9	1,2	2,6	68,6		67
7, 29/05/2015	2	7,4	11,8	0	79,4	-2,6	4,1	52,2	12,8	67
				10	84,2	-4,1	0,4	64,4		75
				25	84,8	-4,6	1,0	65,0		74

Nos primeiros 4 ensaios utilizou-se uma consistência de cerca de 8% (com 1500kg de desperdício) no *pulper*, tendo como consequência um nível muito elevado e não haver uma correta desagregação e agitação do desperdício no seu interior, uma vez que é um *pulper* de elevada consistência (funciona para consistências entre 12 e 18%). Com isto, não foram realizados os ensaios previstos para uma consistência de 3% e os ensaios de 5 a 7 foram realizados com a consistência normal de operação do *pulper*, apesar de em laboratório não se ter obtido os melhores resultados para estas consistências.

Como já foi referido anteriormente, os ensaios industriais apresentam características diferentes entre si e não foi possível observar diferenças significativas entre consistências e quantidade de ditonito de sódio adicionada, mas observam-se diferenças com a temperatura.

No ensaio 4, como o *pulper* tinha uma baixa consistência e não houve agitação, foi necessário baixar o seu nível e só depois proceder ao seu branqueamento, daí só se ter recolhido uma amostra ao fim de 60 minutos de branqueamento. Para os primeiros 3 ensaios só se recolheu amostras aos 25 e 40 minutos de branqueamento, mas não se notaram alterações significativas nas coordenadas de cor e brancura neste período de tempo, assim para os ensaios de 5 a 7 foram recolhidas amostras ao fim de 10 e 25 minutos de branqueamento e também não se notaram alterações na cor da pasta, podendo-se concluir que o branqueamento ocorre todo nos primeiros 10 minutos de contacto.

No ensaio 1, a pasta apresentava uma tonalidade amarela ( $b=8$ ) que após o branqueamento ficou menos intensa, enquanto a cor verde ( $a=-5$ ) manteve-se. Este branqueamento foi pouco eficiente, podendo estar relacionado com a baixa temperatura de operação. A pasta do ensaio 2 apresentava uma tonalidade vermelha intensa ( $a=12$ ) que foi eliminada na totalidade com o branqueamento e também apresentava um tom amarelado ( $b=13$ ) que foi quase eliminado na totalidade ( $b=4$  após branqueamento). No ensaio 3, a pasta apresentava uma tonalidade verde ( $a=-4$ ) e amarela ( $b=6$ ), apesar de o ditionito de sódio não ter branqueado o tom verde, o tom amarelo foi eliminado quase na totalidade. A pasta do ensaio 4 apresentava uma tonalidade amarela intensa ( $b=16$ ) que foi quase totalmente eliminada com a reação de branqueamento. Por fim, as pastas dos ensaios 5 e 6, apresentavam uma tonalidade vermelha pouco intensa e tonalidade amarela intensa, que no branqueamento com ditionito de sódio foram eliminadas quase na totalidade.

Com estes resultados, pode-se tirar as seguintes conclusões do branqueamento com ditionito de sódio:

- Elimina os compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha, mesmo sendo muito intensa;
- Elimina os compostos cromóforos responsáveis pela cor amarela, mas necessita de elevadas temperaturas para o branqueamento ser eficiente;
- Obteve ganhos de até 26 graus na brancura da pasta (ensaio 2);
- De modo a poupar nos químicos e no consumo energético, o ideal será a adição de 1% de ditionito de sódio para a consistência normal de operação do *pulper*, 20 minutos de desagregação e 10 minutos de branqueamento.

Para além do branqueamento da pasta no interior do *pulper*, também foram recolhidas amostras para determinação da brancura à entrada da torre de branqueamento 1 (ET1), para medir o residual e determinar a brancura, e à saída da torre de branqueamento 1 (ST1), para três dos ensaios realizados. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.4. Antes da realização destes ensaios era normal obter

um ganho à volta de 2 graus na torre de branqueamento 1 e como se pode observar na tabela 4.6, o residual de agente redutor não afetou negativamente o ganho de brancura nesta etapa do processo.

Tabela 5.4: Residual de ditionito de sódio e variação da brancura na torre de branqueamento 1.

Ensaio	Residual, mg/L	Brancura à ET1	Brancura à ST1	Variação da brancura
1	100	56,9	60,7	3,8
3	250	56,8	59	2,1
4	100	60,4	62,6	2,2

## 5.2.2 BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE TIOUREIA

A partir dos resultados obtidos em laboratório, realizaram-se os ensaios em meio industrial com as seguintes condições:

- 1%(wt) e 1,5%(wt) de FAS;
- Temperatura a rondar os 70°C;
- pH 9 e 11, para aferir se afeta ou não o ganho de brancura;
- Recolha de amostras aos 25 e 40 minutos de branqueamento;
- 20 minutos de desagregação.

Na tabela 5.5, encontram-se os resultados obtidos no branqueamento com FAS em meio industrial. Por observação dos dados desta tabela, não se observam diferenças significativas entre os valores de pH e quantidades de FAS adicionadas. Ao fim de 25 minutos de branqueamento obteve-se o máximo de brancura em quase todos os ensaios, excepto nos ensaios 1 e 2. No ensaio 1, antes do branqueamento a pasta apresentava uma tonalidade vermelha (a=7) que foi eliminada, mas houve um ligeiro aumento da intensidade da cor amarela. A pasta do ensaio 2 apresentava um tom vermelho intenso (a=16) que foi eliminado na totalidade no branqueamento com o dióxido de tioureia, mas também apresentava um tom amarelado intenso (b=28) que não foi eliminado na totalidade (b=14 após branqueamento). No ensaio 7, a pasta apresentava uma tonalidade vermelha intensa (a=26), havendo a sua eliminação quase total com o branqueamento, mas houve um aumento na intensidade da cor amarela (b=5 para b=20). Com o ensaio 5 isto também aconteceu, ao eliminar a cor vermelha a amostra ficou com um tom mais amarelado do que antes. Uma explicação para isto ocorrer é haver a alteração dos compostos

cromóforos responsáveis pela cor vermelha para cromóforos responsáveis pela cor amarela. As pastas dos ensaios 3, 6 e 8 apresentavam cor amarela intensa e um pouco de verde, que com a reação de branqueamento houve a eliminação de quase toda a cor amarela mas o verde manteve-se. O ensaio 4 para além de apresentar uma cor amarela intensa também apresentava um tom vermelho e apesar de haver a eliminação do vermelho o dióxido de tioureia não eliminou o tom amarelado do mesmo modo que nos ensaios 3, 6 e 8.

Tabela 5.5: Resultados obtidos com FAS em meio industrial.

Ensaio, Data	pH	%FAS	Consist., %	Tempo branq., min	L	a	b	Brancura R457	$\Delta$ branc	Temp., °C
1, 18/05/2015	9	1	12,6	0	76,3	7,3	4,6	46,5	21,3	57
				25	87,8	-0,1	6,2	65,1		83
				40	88,7	-0,5	5,4	67,8		78
2, 18/05/2015	9	1	11,1	0	72,7	15,5	28,2	34,9	26,1	57
				25	87,3	0,6	13,3	56,6		81
				40	89,5	-1,0	13,6	61,0		84
3, 19/05/2015	11	1	15,4	0	84,9	-3,5	13,6	52,8	19,4	85
				25	90,1	-2,7	2,9	73,5		75
				40	89,7	-2,7	3,3	72,2		74
4, 19/05/2015	11	1	11,9	0	70,6	2,7	18,8	28,8	30,8	65
				25	86,3	-2,2	8,8	59,5		81
				40	86,3	-2,2	8,8	59,6		82
5, 19/05/2015	9	1,5	11,8	0	71,0	7,0	4,9	38,4	20,7	63
				25	85,2	-1,6	6,6	59,9		74
				40	85,1	-0,7	7,1	59,2		73
6, 20/05/2015	9	1,5	13,1	0	80,2	-0,3	21,1	38,9	30,8	47
				25	88,8	-1,2	4,1	69,5		81
				40	89,0	-1,3	4,2	69,7		74
7, 21/05/2015	11	1,5	12,8	0	58,9	25,8	4,7	24,3	19,8	68
				25	82,6	1,5	19,6	43,6		68
				40	83,0	1,5	19,8	44,0		68
8, 21/05/2015	11	1,5	12,9	0	82,6	-1,2	22,0	41,6	29,2	64
				25	89,1	-0,9	2,9	71,2		88
				40	88,8	-0,8	2,9	70,8		80

Com estes resultados, pode-se tirar as seguintes conclusões do branqueamento com FAS:

- Elimina os compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha, mesmo sendo muito intensa. No entanto pode haver o amarelecimento da pasta;
- Quando a pasta não apresenta compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha, o FAS elimina a tonalidade amarela quase totalmente;
- Obteve ganhos de até 31 graus na brancura da pasta (ensaios 4 e 6);
- De modo a poupar nos químicos e no consumo energético, o ideal será operar à consistência normal de operação, adição de 1% de FAS com um pH de 9, 20 minutos de desagregação e 25 minutos de branqueamento.

Para além do branqueamento da pasta no interior do *pulper*, do mesmo modo que se efetuou para os ensaios com ditionito de sódio, para 3 dos ensaios realizados, determinou-se a quantidade de residual  $\text{SO}_3^{2-}$  à entrada da torre de branqueamento 1 e a brancura à entrada e saída da torre de branqueamento 1 (ST1). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.6. Novamente, como era normal obter um ganho à volta de 2 graus na torre de branqueamento 1 e como se pode observar nesta tabela, o residual de agente redutor não afetou negativamente o ganho de brancura nesta etapa do processo, do mesmo modo que nos ensaios realizados com ditionito de sódio.

Tabela 5.6: Residual de FAS e variação da brancura na torre de branqueamento 1.

Ensaio	Residual, mg/L	Brancura à ET1	Brancura à ST1	Variação da brancura
6	100	59,0	59,9	0,9
8	250	61,9	63,1	1,2
4	100	59,8	62,2	2,5

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

## CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados para a verificação das condições de desagregação, concluiu-se que os ensaios realizados com a introdução de vapor permitem obter menor teor de flocos comparativamente com os ensaios sem introdução de vapor para um mesmo período de tempo. No entanto, a evolução na desagregação do desperdício varia consoante o tipo de papel, gramagem e aditivos. Nos ensaios com introdução de vapor observou-se uma diminuição na brancura em alguns dos ensaios devido à condensação da lenhina. Nos ensaios realizados com introdução de soda cáustica para controlo do pH no *pulper*, observou-se que a introdução de 0,9% permite obter um pH de 11, com a adição de 0,18% permite obter um pH de 10 e com a adição de 0,07% permite obter um pH de quase 9. Para além disso, um pH mais elevado no interior do *pulper* permite uma maior velocidade de desagregação. O agente auxiliar de desagregação e de branqueamento (fennospec), não teve um impacto positivo no branqueamento do desperdício e não se notaram diferenças significativas na desagregação do desperdício comparativamente com os ensaios realizados com introdução de soda cáustica em que se obteve valores de pH de 10 e 11.

Nos ensaios de branqueamento em laboratório com ditionito de sódio, obteve-se melhores resultados para consistência de 3 e 8%, a uma temperatura de 70°C e com adição de 1 a 2 %, conseguindo atingir um brancura máxima de 72 graus ao fim de 10 minutos. No branqueamento com FAS em laboratório não se observaram diferenças significativas entre pH e consistências, obtendo melhores resultados para uma adição de 1 e 1,5% também a 70°C, conseguindo obter um ganho de brancura máximo de 20 graus ao fim de 25 minutos. No branqueamento com peróxido de hidrogénio em laboratório obteve-se uma redução na brancura, causada possivelmente pela formação de compostos cromóforos em meio alcalino ou por reações indesejadas de produtos provenientes da degradação do  $H_2O_2$  com a pasta. Nos ensaios realizados em meio industrial foi possível observar que tanto o dióxido de tioureia como o ditionito de sódio eliminam os compostos cromóforos responsáveis pela cor vermelha e amarela, no entanto quando se utiliza dióxido de tioureia para eliminar a cor vermelha há a formação de compostos cromóforos responsáveis pela cor amarela. Por fim, concluiu-se que a introdução de um agente redutor no *pulper* não tem um efeito negativo no branqueamento oxidativo que ocorre na torre de branqueamento 1.

## SUGESTÕES

Os resultados obtidos na realização deste trabalho, permitiram abrir portas para o seguinte trabalho futuro:

1. Realizar ensaios na segunda torre de branqueamento com ditionito de sódio a consistências mais baixas, uma vez que segundo a literatura o branqueamento com este agente redutor é mais eficiente para baixas consistências (3-5%);
2. Estudar a possibilidade de realização de cargas ao *pulper* 2 apenas com desperdício com resistência ao estado húmido para a adição do produto fennospec 9368;
3. Uma vez que o fennospec é um agente oxidante e no *pulper* 2 tem-se como objetivo a adição de um agente redutor para branquear o desperdício, realizar um estudo em que primeiro é adicionado o fennospec para auxiliar na desagregação, medir o residual de agente oxidante, adicionar o agente de branqueamento redutor e verificar o efeito no ganho da brancura;
4. Uma vez que os agentes redutores ditionito de sódio e dióxido de tioureia oxidam-se rapidamente, estudar a possibilidade de adicionar uma etapa posterior ao *pulper* onde estes agentes seriam adicionados numa câmara fechada sem oxigénio.



# REFERÊNCIAS

---

- (1) Renova *Declaração Ambiental 2013*; rel. téc.; Torres Novas: Renova FPA, SA, 2013.
- (2) Kinsella, S. *Paperwork: Comparing Recycled to Virgin Paper*; tech. rep.; North America: Environmental Paper Network, 2012.
- (3) Norrström, H. *Environmental management in the pulp and paper industry*; tech. rep.; United nations environment programme, 1996.
- (4) Hubbe, M. A.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. *Bioresources* **2007**, 2, 739–788.
- (5) Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G., *Pulping Chemistry and Technology*; Pulp and Paper Chemistry and Technology; Walter de Gruyter: Stockholm, 2009.
- (6) McKinney, R. W. J., *Technology of Paper Recycling*, First Edition; Chapman e Hall: Suffolk, 1995.
- (7) Renova *Sistema de Gestão da Renova*; rel. téc.; Torres Novas: Renova FPA, SA, 2015.
- (8) Silva, H. F. Estudo do tratamento de águas residuais da fábrica 1 da Renova., tese de mestrado, Universidade de Aveiro - Departamento de Química, 2013.
- (9) Scott, W. E.; Abbott, J. C., *Properties of Paper: An introduction*, Second Edition; Tappi press: Atlanta, Georgia, 1995.
- (10) Goldstein, I. S.; Lewin, M., *Wood Structure and Composition*; Dekker: New York, 1991.
- (11) Casey, J. P., *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology*, third edition; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (12) Sjöström, E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Second Edition; Academic Press, Inc.: Sand Diego, 1993.
- (13) Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I., *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer-Verlag: Berlin, 2011.
- (14) Wang, H. H., *Cellulose and pulp*; Forests and Forest Plants; Encyclopedia of Life Support Systems: Pingtung, Taiwan, 2011.
- (15) Göttching, L.; Pakarinen, H., *Recycled Fiber and Deinking*; Papermaking Science and Technology; Fapet Oy: Helsinki, 2000.
- (16) Heitner, C.; Dimmel, D.; Schmidt, J., *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, First Edition; CRC Press: Boca Raton, FL, 2010.
- (17) Süß, H. U.; Nimmerfroeh, N.; Hopf, B., *Bleaching of wastepaper pulp - chances and limitations*, Hanau, Germany, 1995.
- (18) Aspland, J. R., *Pigments as Textile Colorants: Pigmenting or Pigmentation*; School of textiles, Clemson University: Clemson, 1993.
- (19) Needles, H. L., *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: A Concise Guide*; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 1986.
- (20) Dence, C. W.; Reeve, D. W., *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Tappi Press: Atlanta, 1996.

- (21) X-Rite *A guide to Understanding Color Communication*; tech. rep.; Japan: X-Rite, 2007.
- (22) Minolta, K. *Precise Color Communication*; tech. rep.; Konica Minolta Sensing, inc., 2007.
- (23) Peters, J. *Dyes, Pigments, and Paints*; tech. rep.; CHEM 101lab, 2009.
- (24) Drzewinska, E. The Influence of Pulp on the Colour of Dyed Papers. *Fibres Textiles* **2008**, *16*, 103–107.
- (25) Minor, J. L. Recycling Bleach Technologies. *Forest Products Laboratory* **1992**, *266*, 269–275.
- (26) ChemFax *Dyes and Dyeing*; tech. rep.; Batavia, IL: Flinn Scientific, inc, 2009.
- (27) Lachenal, D. Bleaching of secondary fibers - Basic Principles. *Progress in Paper Recycling* **1994**, *4*, 37–43.
- (28) Koretsky, E. The Coloring of Pulp in Alkaline Papermaking. *Alkaline Paper Advocate* **1988**, *1*.
- (29) Suess, H. U., *Pulp Bleaching Today*; Walter de Gruyter: Berlin, 2010.
- (30) Göttching, L.; Hamm, U.; Platzter, E.; Putz, H. J., *Analysis of Waste Paper Recycling and Disposal Options in Germany*; IIED: Darmstadt, 1996.
- (31) Bajpai, P., *Recycling and Deinking of Recovered Paper*, First Edition; Elsevier: Amsterdam, 2014.
- (32) Meyrant, P., Dodson, M., eds., High Consistency Bleaching: A Must for High Brightness Targets?, TAPPI Pulping conf.: 1989, pp. 669–675.
- (33) Berndt, W. The chemicals of the deinking process. *Wochenblatt Fur Papierfabrikation* **1982**, *110*.
- (34) Kutney, G. W.; Evans, T. D. Hydrogen peroxide stabilization of bleaching liquors. *Svensk Papperstidn* **1985**, *88*, 50–100.
- (35) Galland, G.; Bernard, E.; Vernac, Y. Recent progress in de-inked pulp bleaching. *Paper Technology* **dez. de 1989**, *30*, 28–33.
- (36) Renders, A., *Recycled Fiber Bleaching*; Tappi Press: Atlanta, 1995.
- (37) Carreira, H. J.; Loureiro, P. E.; Carvalho, M. G.; Evtuguin, D. V. Reductive degradation of residual chromophores in kraft pulp with sodium dithionite. *Tappi journal* **2012**, *11*, 59–67.
- (38) Putz, H. J., Göttching, L., eds., 21st Eucepa Conference., Torremolinos, 1984, p. 297.
- (39) Burton, J. T. An investigation into the roles of sodium silicate and Epsom salt in hydrogen peroxide bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science* **1986**, *12*, 95–99.
- (40) Pvt, S. S. High Consistency Pulper., <http://www.ssplgroup.in/highconsistencypulper.php> (acedido em 30/03/2015).
- (41) Anon, *Pulping of secondary fibre*, Second Edition; Tappi press: 1989.
- (42) Merrett, J. K. Repulping at high consistencies. *Appita Journal* **1987**, *40*, 185–188.
- (43) Kemira *Fennospec 9368: Pulp conditioning agent*; tech. rep.; Kemira, 2012.